



(51) 国際特許分類6 C01B 13/32, C01G 25/00		A1	(11) 国際公開番号 WO98/02378
			(43) 国際公開日 1998年1月22日(22.01.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03745		(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) シチズン時計株式会社(CITIZEN WATCH CO., LTD.)(JP/JP) 〒163-04 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1996年12月20日(20.12.96)		(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 酒巻真一(SAKAMAKI, Shinichi)(JP/JP) 高橋由紀見(TAKAHASHI, Yukimi)(JP/JP) 山田頼信(YAMADA, Yorinobu)(JP/JP) 〒359 埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シチズン時計株式会社 技術研究所内 Saitama, (JP) 上岐元幸(TOKI, Motoyuki)(JP/JP) 〒610-11 京都府京都市西京区大枝東新林町3-5 19棟206 Kyoto, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平8/187117 1996年7月17日(17.07.96) JP 特願平8/232666 1996年9月3日(03.09.96) JP 特願平8/238732 1996年9月10日(10.09.96) JP 特願平8/263105 1996年10月3日(03.10.96) JP		(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)	
		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
		添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: FERROELECTRIC ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME			
(54)発明の名称 強誘電体素子及びその製造方法			
(57) Abstract A ferroelectric element comprising at least two metals and produced by any process including the sol-gel process from aqueous solutions of salts of the respective metals in the presence of a thickener and/or an association inhibitor. The ferroelectric element is advantageous in that the handling of the starting materials and the production thereof are easy, the storage stability of the raw material solutions is excellent, the cost is low, it is produced in a thin film form, and the particles on the surface of the resultant thin film are fine and dense, offering good surface smoothness. The ferroelectric element has excellent piezoelectric properties and, hence, can be advantageously used as a piezoelectric element in an ink-jet head of piezoelectric system.			
<pre> graph TD     a[PZT前駆体水溶液] --&gt; d[溶液/ペースト]     b[会合防止剤] --&gt; d     c[増粘剤] --&gt; d     d --&gt; e[塗布]     e --&gt; f[乾燥]     f --&gt; g[焼成]     g --&gt; h[PZT薄膜]   </pre> <p>a ... Aqueous solution of precursor of PZT b ... Association inhibitor c ... Thickener d ... Solution/paste e ... Coating f ... Drying g ... Firing h ... Thin film of PZT</p>			

(57) 要約

少なくとも2種類の金属を含む強誘電体材料からなり、そして前記金属の塩のそれぞれの水溶液から増粘剤及び（又は）会合防止剤の存在においてゾルーゲル法を含む方法によって形成されたものであることを特徴とする強誘電体素子。原料の取扱い及び製造が容易であり、原料溶液の保存安定性に優れ、低コストであり、薄膜として成膜することができ、そして得られる薄膜の表面の粒子が微細かつ緻密であり、よって表面平滑度が優れて良好である。圧電特性にも優れているので、ピエゾ方式のインクジェットヘッドにおいて圧電素子として有利に使用することができる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア 共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ 共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	モザンビーク	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア 旧ユーゴスラヴィア 共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GU	グアム	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ 共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LJ	セルシテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

## 明 細 書

## 強誘電体素子及びその製造方法

## 技術分野

本発明は強誘電体素子に関し、さらに詳しく述べると、インクジェットプリンタやその他のデバイスにおいて圧電素子として有利に使用することのできる、特に薄膜の形をした強誘電体素子に関する。本発明は、また、そのような強誘電体素子の製造方法、そしてそのような強誘電体素子の製造に有利に使用することのできる強誘電体前駆体に関する。本発明は、また、そのような強誘電体素子を圧電素子として使用したピエゾ方式のインクジェットヘッドに関する。ここで、「圧電体」と「強誘電体」の位置づけについて説明しておく、と、結晶に対して外力（外部からの応力）が加わった時に分極現象が発生するものを圧電体と呼んでおり、また、この圧電体のなかでも、外部電界によって分極を反転できるものを特に強誘電体と呼んでいる。

## 背景技術

近年、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータ、ファクシミリ装置などのオフィスオートメーション機器や医療用計測機器などの各種の計測機器、その他の装置において、それらの装置からの出力情報を高密度で印字するためにインクジェットプリンタが広く用いられている。インクジェットプリンタは、周知の通り、そのヘッド部からインクの液滴を噴射させて記録紙等の記録媒体に直接的に付着させ、モノクロあるいはカラーの印字を行うためのものである。インクジェットプリンタは、記録媒体が立体物などであっても印

字が可能である、普通紙を記録媒体に使用することができるのでランニングコストが安い、ヘッドの装着が簡単であり、転写・定着等の工程を必要としない、カラー化が容易で、鮮明なカラー印字が可能である、などの多くの長所を有している。インクジェットプリンタのヘッド部は、それからのインク滴の噴射の駆動方式によっていくつかのタイプに区分することができるというものの、典型的でありかつ有利に使用されているものは、ピエゾ方式のインクジェットヘッドである。

ピエゾ方式のインクジェットヘッドは、通常、インク流路とインクを吐出するための加圧室の役目を果たす、等間隔で配置されている複数のインク室と、インク室の先端に取り付けられたものであって、それぞれのインク室に対応したインク吐出のためのノズルを装備したノズル板と、印字の要求に応じて前記インク室内のインクを加圧可能な加圧手段を含んで構成されている。加圧手段は、圧電素子（ピエゾ素子とも呼ばれる）を含んで構成され、この圧電素子による電歪効果を利用して、ヘッド部のインクの充填されたインク室内に圧力波を生じさせ、これによってヘッド部のノズルからインクを吐出することができる。

ピエゾ方式のインクジェットヘッドの構造について第1図を参照してさらに詳しく説明すると、その一部を示すインクジェットヘッド10は、インク流路とインクを吐出するための加圧室の役目を果たす複数のインク室12が形成されたインク室部材11を有している。インク室部材11の先端には、それぞれのインク室12に対応して配置されたノズルを有するノズル板（図示せず）が取り付けられる。ノズルの孔からは、インク室12内で加圧されたインクを液滴の形で噴射可能である。図示のインク室部材11において、そのインク室12の開放面には加圧手段が取り付けられる。図示の例で

は、加圧手段は、インク室 12 の体積変化を行うための振動板の役目を果たすダイアフラム 15 と、ダイアフラム 15 を歪ませるための駆動体であるところの圧電素子 17 と、その圧電素子 17 をサンドイッチして必要に応じて電圧を印加可能な上部電極 16 及び下部電極 18 とから構成されている。

上記したようなインクジェットヘッドの圧電素子として、あるいは例えばコンデンサ、アクチュエータ、メモリ、その他の素子として、強誘電体素子が広く用いられている。強誘電体素子は、強誘電体あるいは強誘電体材料から実質的に構成されるものである。典型的な強誘電体材料は、一般に式  $ABO_3$  によって表されかつ第 2 図に示すような単純ペロブスカイト構造を有する酸化物型セラミックス及び一般に式  $(A_1, A_2, \dots)(B_1, B_2, \dots)O_3$  によって表される複合ペロブスカイト構造を有する酸化物型セラミックスである。なお、本願明細書において「ペロブスカイト構造」なる語を用いた場合、特に断りのある場合を除いて、単純ペロブスカイト構造及び複合ペロブスカイト構造の両者を包含するものとする。かかるペロブスカイト構造のセラミックスは、図示のように、金属イオン A 及び B をその構造中に有している。このような構造を有する強誘電体材料として、さらに具体的には、一般に  $Pb(Zr, Ti)O_3$  によって表されるチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) がある。特に、PZT をはじめとして、1 金属成分として鉛 (Pb) を含む強誘電体は、一般に残留分極、比誘電率、そして圧電定数が大きく、圧電性及び強誘電性に優れていることが知られている。なお、本願明細書では、特に PZT を参照して強誘電体材料を説明することにする。

従来から、特に薄膜の形状を有する PZT の製造のための手法として、ゾルーゲル法がよく知られている。PZT の製造にゾルーゲル法を使用することには、高純度の PZT 薄膜を形成することがで

きる、使用した原料の組成を得られる P Z T 薄膜の組成に反映することができるので組成の制御が容易である、スピンコートと焼成を繰り返すことで、表面平滑度の高い P Z T 薄膜を得ることができる、などの利点がある。

ゾルーゲル法による P Z T 薄膜の製造とその P Z T 薄膜の圧電素子としての使用に関してさらに説明すると、例えば、特開平 6-112550 号公報に記載のように、酢酸鉛を酢酸に溶解し、30 分間にわたって還流下に加熱する。得られた溶液にジルコニウムテトラブトキシド及びチタンテトライソプロポキシドを溶解し、水とジエチレングリコールを滴下し、充分に攪拌して加水分解させる。次いで、このようにして得られた P Z T 前駆体のアルコール溶液に対して、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを P Z T 前駆体の 10 重量%の量で添加し、充分攪拌する。均質なゾルを上記のようにして形成した後、シリコン基板上に白金電極を形成し、その電極の上に先に調製しておいたゾルをスピンコートで塗布し、そして約 350℃に加熱する。このようにして、クラックのない多孔質ゲル薄膜を 2.5  $\mu\text{m}$  の膜厚で形成することができる。

次いで、上記した P Z T 原料と同じ原料を加水分解してゾルを形成する。しかし、この場合にはポリエチレングリコールモノメチルエーテルを添加しない。得られたゾルを上記の多孔質ゲル薄膜上にスピンコートで塗布し、400℃に加熱して乾燥する。引き続いて、得られた薄膜を酸素雰囲気中で 15 時間にわたって焼成（アニール）する。焼成温度は、通常、600～700℃である。このような一連の工程を経て、ペロブスカイト構造の P Z T 薄膜を得ることができる。なお、上記したようなゾルーゲル反応は、一般式で示すと、第 3 図のようになる（図中、R は、アルキル基である）。

また、主原料の水溶液から P Z T 薄膜を形成する方法として、水

熱合成法が従来からよく知られている。水熱合成法による P Z T 薄膜の形成について説明すると、例えば、特開平 6 - 1 1 2 5 4 3 号公報に記載されているように、0.2 モルの硝酸鉛、0.104 モルのオキシ塩化ジルコニウム、そして 0.096 モルの四塩化チタンを 2 規定の水酸化カリウム水溶液に溶解する。得られた溶液に、シリコン基板上に白金電極を形成したものを浸漬し、オートクレーブを用いて 160℃ で 30 時間加熱する。オートクレーブから基板を取り出し、200℃ で 1 時間乾燥させると、平均粒径 5  $\mu$ m の立方体状 P Z T 薄膜を得ることができる。

別法として、水熱合成法を種結晶形成プロセス及び結晶生長プロセスから構成することもできる。先ず、P Z T の種結晶の形成のため、水酸化鉛  $Pb(OH)_2$  及び水酸化ジルコニウム  $Zr(OH)_4$  を含む水中にチタン基板を浸漬し、オートクレーブを用いて 140 ~ 200℃ の温度で加熱する。この加熱により、引き続く成膜のための種結晶として作用し得る P Z T 薄膜がチタン基板の表面に形成される。種結晶の形成後、 $Pb(OH)_2$ 、 $Zr(OH)_4$  及び水酸化チタン  $Ti(OH)_4$  を含む水中にチタン基板を浸漬し、オートクレーブを用いて 80 ~ 150℃ の温度で加熱する。この加熱により、先に形成された P Z T 薄膜の上にそれよりもさらに厚膜の粗粒子状の P Z T が形成される。

このような水熱合成法を使用した P Z T 薄膜の形成方法には、例えば、200℃ 以下の低温条件下において厚膜化が可能である、成膜直後において圧電性を発現するのでプロセスを煩雑にする追加の工程が不要である、下地の基板との密着性に優れている、などの利点がある。

しかしながら、上記したような従来の強誘電体材料の製造方法には解決されなければならない問題点が多く含まれている。例えば、

特開平 6 - 1 1 2 5 5 0 号公報に記載のような、金属アルコキシドを主原料としてゾル-ゲル法により P Z T 薄膜を形成する方法では、P Z T 前駆体の溶媒にアルコールを使用しているので、その前駆体の粘度が大気中の水分によって変化し、得られる P Z T 薄膜の特性にバラツキが発生するという問題がある。また、このような大気中の水分の悪影響を回避し、金属アルコキシドの不溶化を避けるため、特定の雰囲気下で原料を混合しなければならないなどの制限もあり、取扱いが容易でない。さらに、ゾル-ゲル法では、得られる P Z T 薄膜の膜厚を大きくするのが困難であるという難点もある。

水熱合成法も同様である。例えば特開平 6 - 1 1 2 5 4 3 号公報に記載の水熱合成法で形成した P Z T 薄膜は、その薄膜の P Z T 粒子の平均粒径が大きいと、膜の表面の平滑度が低く、上部電極を形成しにくいという難点がある。また、水熱合成法では、P Z T 粒子が粗粒子であるので薄膜の密度が低い、薄膜中にカリウム K が残留し、特性に悪影響を及ぼす、などの問題がある。

本発明者らは、さらに、本発明を鋭意研究していくなかで、本発明に従いアルコールに代えて水を使用する場合にも、条件によっては問題が発生する可能性のあることを見出した。

本発明は、以下に詳細に説明するように、好ましくは硝酸鉛  $Pb(NO_3)_2$ 、オキシ硝酸ジルコニウム  $ZrO(NO_3)_2$ 、そしてチタンイソプロポキシド  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$  の 3 種類の金属塩あるいは金属アルコキシドを出発物質として使用して P Z T 前駆体水溶液を調製するものである。次いで、P Z T 前駆体水溶液を所定の基板上に塗布した後、得られた P Z T 塗膜を乾燥し、そして焼成することによって P Z T 薄膜となす。ここで、発生の可能性のある第 1 の問題点は、P Z T 前駆体の塗膜の乾燥工程における鉛の会合の問題である。一般に、水に対する溶解度を異にする成分を



混合して水溶液を調製した場合、引き続く工程においてその溶液を乾燥する過程で、溶液に含まれるそれぞれの成分どうしの会合が発生する。この現象は、上記したP Z T前駆体の塗膜の乾燥工程においても同様に発生し、特に鉛の会合が顕著である。その結果、形成されたP Z T薄膜の表面にクロスした筋状物質が顕著に析出する可能性があり、具体的には第4図に顕微鏡写真（倍率20倍）で示す通りである。鉛の会合が発生すると、このように薄膜表面に不所望な欠陥が発生することにとどまらず、連鎖的に他の問題も発生することが考えられる。

P Z Tセラミックスにおいて、それを構成する成分であるところのP b、Z r、T i及びOの比率は、1 : 0.53 : 0.47 : 3の時に最も大きな圧電性能を呈示し、これを外れると急激に圧電性能が劣化するということが知られている。したがって、上記のようにして形成したP Z T薄膜において、それに含まれるP b、Z r、T i及びOの比は、たとえ前駆体の段階では上記のような望ましい比率となっていて、乾燥過程で発生した鉛の会合に原因して不所望な変動を伴い、したがって、不均質な膜となり、圧電特性が劣化する。さらに、膜の密度も低下する。

第2の可能性は、クラックやピンホールのような欠陥の発生である。例えば、上記したようなP Z T前駆体水溶液をディップコート、スピンコート等の常用の技法によって基板上に塗布し、引き続いて乾燥、脱脂、そして焼成を行ってP Z T薄膜を形成する場合、その薄膜の膜厚が1  $\mu$ m 以上になるとクラックが発生してしまう可能性がある。このクラックの発生は、複数のより薄い膜を積層することによりP Z T薄膜を形成する場合であっても、回避することができないであろう。P Z T薄膜においてクラックが発生すると、膜の密度が低下し、その膜の上部に電極等の素子を形成することが不可

能となり、したがって、得られたPZT薄膜を例えばインクジェットヘッドの圧電素子として利用することが不可能となる。また、ここで使用するPZT前駆体水溶液は数センチボイズのオーダーの低い粘度を有しているので、1回の塗布における被覆量が僅かであるばかりでなく、ピンホール等も発生しやすい。

クラックやピンホールの発生という問題の重要性に鑑みて本発明者らが行った実験では、Pb:Zr:Ti:Oが1:0.53:0.47:3(上記した好適比率)となるような組成のPZT前駆体水溶液をディップコートにより基板上に塗布した後、150℃で乾燥を行ったところ、クロスした筋状物質による凸部が形成された。この凸部は、結晶化のために引き続いて行った700℃の焼成の後でもそのままであり、少しの消滅も認められなかった。この筋状物質による凸部は、EDX(エネルギー分散型X線分析法)による解析から、鉛を多く含むということが見い出された。さらに、鉛、ジルコニウム及びチタンのそれぞれの水溶液を上記のようにして調製し、基板上に滴下して室温にて放置したところ、鉛の水溶液においてのみ結晶が析出した。

また、上記のPZT前駆体水溶液から形成したPZT薄膜の膜厚は、1回の塗布工程ごとに高々0.05μmであり、加えてピンホールが発生した。さらに、塗布、乾燥、脱脂、そして焼成の一連の工程を10回にわたって反復して形成したPZT薄膜の膜厚は、0.5μmであり、クラックが発生した。

#### 発明の開示

本発明の第1の目的は、したがって、原料の取扱い及び製造が容易であり、原料溶液の保存安定性に優れ、低コストであり、薄膜として成膜することができ、そして得られる薄膜の表面の粒子が微細

かつ緻密であり、よって表面平滑度が優れて良好な強誘電体素子を提供することにある。

本発明の第2の目的は、上記したような特性に加えて、薄膜として成膜する時に、厚膜化が可能でありかつ下地となる基板との密着性に優れた強誘電体素子を提供することにある。

本発明の第3の目的は、薄膜として成膜する時に、その表面に筋状物質の析出のような欠陥が発生せず、その薄膜が緻密かつ均質であり、圧電特性に優れた強誘電体素子を提供することにある。

本発明の第4の目的は、薄膜として成膜する時に、その表面に筋状物質の析出のような欠陥が発生せず、その薄膜が緻密かつ均質であり、圧電特性に優れるばかりでなく、クラックやピンホールのような欠陥も発生することがない強誘電体素子を提供することにある。

本発明の第5の目的は、上記したような優れた強誘電体素子の製造方法を提供することにある。

本発明の第6の目的は、上記したような優れた強誘電体素子の製造に有利に使用することのできる強誘電体前駆体を提供することにある。

本発明の第7の目的は、本発明の強誘電体素子を圧電素子として使用したピエゾ方式のインクジェットヘッドを提供することにある。

本発明のその他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

本発明は、その1つの面において、少なくとも2種類の金属を含む強誘電体材料からなり、そして前記金属の塩のそれぞれの水溶液から増粘剤及び（又は）会合防止剤の存在において形成されたものであることを特徴とする強誘電体素子を提供する。好ましくは、素

子形成の際の溶液作製法としてゾルーゲル法が用いられる。

ここで、本発明の強誘電体素子を実質的に構成する強誘電体材料は、好ましくは、すでに説明したような、単純又は複合のペロブスカイト構造を有する酸化物型セラミックス、さらに好ましくは、一般に  $Pb(Zr, Ti)O_3$  によって表されるチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) である。PZTセラミックスは、以下に記載するものに限定されないというものの、好ましくは、大きな圧電性能及びその他の優れた特性を得るために  $Pb : Zr : Ti : O$  の比率が  $1 : 0.53 : 0.47 : 3$  であるものである。なお、本願明細書においては特にPZTセラミックスを参照して本発明の実施を説明するけれども、その他の強誘電体材料に対しても本発明を有利に適用可能である。

本発明の強誘電体素子において、強誘電体前駆体の水溶液中に加えられる増粘剤は、好ましくは、素子の形成時、所定の温度を上回った時に熱分解可能な、特に脱脂時に熱分解可能な水溶性の高分子材料である。適当な増粘剤は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば、ヒドロキシアルキルセルロース（ここで、アルキル基は、好ましくは2～4個の炭素原子を有している）、例えばヒドロキシエチルセルコース又はヒドロキシプロピルセルコース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコールなどである。これらの増粘剤化合物は、単独で使用してもよくあるいは混合して使用してもよい。

本発明の強誘電体素子において前記増粘剤と組み合わせてあるいは単独で用いられる会合防止剤は、好ましくは、水溶性の多価アルコールである。適当な多価アルコールは、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、例えば、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどである。これらの多価ア

ルコールは、単独で使用してもよくあるいは混合して使用してもよい。

本発明を実施するに当たっては、強誘電体前駆体の水溶液中に、前記した増粘剤及び（又は）会合防止剤に加えて、その強誘電体と同一もしくは類似の結晶構造を有する強誘電体の粉末を存在させることが好ましい。

本発明の強誘電体素子は、好ましくは、上記したような強誘電体前駆体の水溶液からゾル−ゲル法を用いた溶液作製工程を経て形成された薄膜である。この薄膜は、通常、単層であり、しかし、必要に応じて、2層もしくはそれ以上の層からの積層構造であってもよい。

さらに、本発明の好ましい1態様において、このような薄膜状の強誘電体素子の下地として、その素子の強誘電体と同一もしくは類似の結晶構造を有するものであって、その形成に必要とされる金属の水溶液から水熱合成法によって形成された下地層が存在していてもよい。ここで、この下地層の強誘電体は、その上方の強誘電体と比較した場合、より大きな粒径を有する粒子からなりかつ低密度である。

本発明は、そのもう1つの面において、少なくとも2種類の金属を含む強誘電体材料からなる強誘電体素子を製造する方法であって、下記の工程：

前記金属の塩のそれぞれの水溶液を混合することによって強誘電体前駆体水溶液を調製し、

前記強誘電体前駆体水溶液に増粘剤及び（又は）会合防止剤を添加し、そして、得られた溶液を基板上に塗布した後、

形成された塗膜を乾燥及び焼成することにより前記強誘電体材料を結晶化させること、

を含んでなることを特徴とする強誘電体素子の製造方法を提供する

。

また、本発明は、そのもう1つの面において、少なくとも2種類の金属を含む強誘電体材料をゾルーゲル法を含む方法により製造する際に出発物質として使用するための強誘電体前駆体であって、前記金属の塩のそれぞれの水溶液からなりかつ増粘剤及び（又は）会合防止剤を含むことを特徴とする強誘電体前駆体を提供する。

さらに、本発明は、そのもう1つの面において、複数個のインク吐出のためのノズル、前記ノズルに連通したインクの流通及び加圧のためのインク室及び前記インク室内のインクをその体積変化により前記ノズルより吐出するための加圧手段を含むインクジェットヘッドであって、

前記加圧手段が、少なくとも2種類の金属を含む強誘電体材料からなり、そして前記金属の塩のそれぞれの水溶液から増粘剤及び（又は）会合防止剤の存在においてゾルーゲル法を含む方法によって形成された強誘電体素子を圧電素子として含んでなることを特徴とするインクジェットヘッドを提供する。

本発明のインクジェットヘッドは、基本的に、従来一般的に用いられているピエゾ方式のインクジェットヘッドと同様な構成を有することができ、記載の強誘電体薄膜を圧電素子として使用している限りにおいて特に限定されるものではない。適当なインクジェットヘッドは、したがって、例えば先に第1図を参照して説明したようなインクジェットヘッドである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、従来のピエゾ方式のインクジェットヘッドの要部を示した断面図である。

第 2 図は、単純ペロブスカイト構造を有する酸化物型セラミックスの構造を示した略示図である。

第 3 図は、従来のゾルーゲル法によるチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）の製造プロセスを示したフローシートである。

第 4 図は、従来の液相法による PZT 薄膜の形成においてその薄膜の表面に形成されるクロスした筋状物質を示した顕微鏡写真である。

第 5 図は、本発明に従って PZT 前駆体水溶液を調製する工程の好ましい 1 例を示したフローシートである。

第 6 図は、第 5 図に記載のような工程に従って調製した PZT 前駆体水溶液を出発物質として PZT 薄膜を形成する工程の好ましい 1 例を示したフローシートである。

第 7 図は、本発明による PZT の製造プロセスを示したフローシートである。

第 8 図は、本発明の好ましい 1 態様に従い PZT 前駆体水溶液に代えて PZT ペーストを調製する工程の好ましい 1 例を示したフローシートである。

第 9 図は、本発明の別の好ましい態様に従い複合 PZT 薄膜を形成する工程を順を追って示した断面図である。

第 10 図は、本発明に従いヒドロキシプロピルセルロースを増粘剤として使用して調製した PZT 粉末の X 線回折パターンを示したグラフである。

第 11 図は、比較のために増粘剤を使用しないで調製した PZT 粉末の X 線回折パターンを示すグラフである。

第 12 図は、本発明に従いヒドロキシプロピルセルロースを増粘剤として使用して調製した PZT 薄膜の X 線回折パターンを示したグラフである。

第 1 3 図は、本発明に従いポリエチレンオキシドを増粘剤として使用して調製した P Z T 薄膜の X 線回折パターンを示したグラフである。

第 1 4 図は、本発明に従いポリビニルアルコールを増粘剤として使用して調製した P Z T 薄膜の X 線回折パターンを示したグラフである。

第 1 5 図は、本発明に従いポリエチレングリコールを会合防止剤として使用して調製した P Z T 薄膜の表面状態を示した顕微鏡写真である。

第 1 6 図は、比較のために会合防止剤としてのポリエチレングリコールの添加量を減らして調製した P Z T 薄膜（対照として）の表面状態を示した顕微鏡写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその好ましい形態について特にチタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）を参照してさらに詳しく説明する。また、以下においては本発明の強誘電体素子を特にインクジェットヘッドの圧電素子として使用した例を説明するけれども、その他のデバイスにおいても有利に適用することが可能である。

本発明による強誘電体素子は、少なくとも 2 種類の金属を含む強誘電体材料からなり、また、その形成は、強誘電体を構成する金属の塩のそれぞれの水溶液を出発物質として使用して行う。具体的には、強誘電体のための選ばれた金属塩、好ましくは金属酸化物の水溶液に増粘剤及び（又は）会合防止剤を添加して前駆体水溶液となし、この水溶液をそのままかもしくは、必要に応じて、ペースト状物とした後、基板の上に塗布し、得られた塗膜を乾燥し、焼成する。



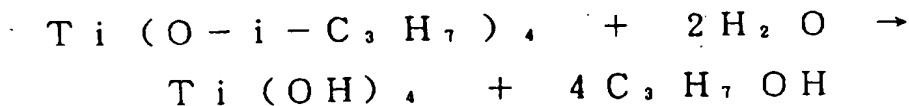
例えば、本発明の強誘電体素子の代表例であるPZT薄膜は、鉛、ジルコニウム及びチタンのそれぞれの塩の水溶液を調製した後、それらの水溶液を混合することによってPZT前駆体水溶液とし、さらにその前駆体水溶液を所定の基板に塗布し、引き続いて乾燥、焼成等の処理を施すことによって形成することができる。

PZT薄膜形成のための上記のような一連の工程は、さらに具体的に説明すると、第5図及び第6図にフローシートで示しかつ以下に順を追って説明する通りである。なお、以下の説明はそれぞれの工程の好ましい1例を説明するものであって、本発明の精神及び範囲で種々の変更が可能である。

ここで説明するPZT薄膜の形成は、硝酸鉛 $Pb(NO_3)_2$ 、オキシ硝酸ジルコニウム $ZrO(NO_3)_2$ 、そしてチタンイソプロポキシド $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ の3種類の金属塩を出発原料として使用する。

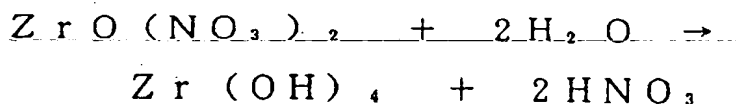
#### チタン水溶液の調製

所定量のチタンイソプロポキシド $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ を3規定の硝酸水溶液に溶解し、窒素雰囲気中で攪拌下に混合する。ここで混合を窒素雰囲気中で行う理由は、チタンイソプロポキシドは、空気中の水分と反応して $TiO_2$ となり、不溶化してしまうからである。次のような反応により、均一なチタン水溶液が得られる。



#### ジルコニウム水溶液の調製

所定量のオキシ硝酸ジルコニウムを純水に溶解し、攪拌下に混合する。次のような反応により、均一なジルコニウム水溶液が得られる。

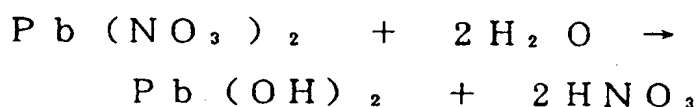


### 混合

上記のようにして調製したチタン水溶液とジルコニウム水溶液を攪拌下に混合し、均一な溶液とする。

### 鉛水溶液の調製

所定量の硝酸鉛を純水に溶解し、攪拌下に混合する。次のような反応により、均一な鉛水溶液が得られる。



ここでは、硝酸鉛を使用したか、その代わり、例えば酢酸鉛などの塩を使用してもよい。

### P Z T 前駆体水溶液の調製

上記のようにして調製した鉛水溶液を、先の工程で調製したチタンとジルコニウムを含む混合水溶液に攪拌下に混合し、均一な P Z T 前駆体水溶液とする。P Z T 前駆体水溶液の濃度は、特に限定されるものではなく、所望とする結果、成膜条件、その他のいろいろな条件を考慮に入れて広く変更することができる。本発明者らの知見によれば、P Z T 前駆体水溶液中における P Z T の濃度は、好ましくは、約 5 ～ 20 重量％、さらに好ましくは 10 重量％前後である。P Z T 前駆体水溶液は、従来一般的に用いられてきた P Z T 前駆体のアルコール溶液に較べて取扱いが容易であり、また、安価である。このようにして、第 5 図に示した一連の工程を終了する。引き続いて、P Z T 薄膜の形成工程（第 6 図を参照されたい）に移行する。

### 増粘剤及び（又は）会合防止剤の添加

上記のようにして調製した P Z T 前駆体水溶液に、本発明に従い

、増粘剤及び会合防止剤を単独であるいは組み合わせて添加する。これらの添加剤の添加の順序は、任意である。なお、増粘剤及び会合防止剤については、以下において詳細に説明する。

必要な添加剤の添加を完了した後、混合物を攪拌下に入念に混合する。P Z T 薄膜形成のための塗布溶液が得られる。また、もしも所望ならば、このような塗布溶液に処理を加えて、ペースト化してもよい。

#### 塗布（塗膜の形成）

上記のようにして調製した塗布溶液あるいはペーストを所定の基板上に所望のパターンで塗布する。ここで使用する塗布法は、常用の技法であることができ、例えば、スピコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。目的とする P Z T 薄膜のタイプに応じて、最適な塗布法を選択することができる。塗布量、すなわち、形成される塗膜の膜厚も、同様に、いろいろなファクタに応じて任意に選択することができる。例えば、得られる P Z T 薄膜をメモリやコンデンサなどに使用する場合には、乾燥後の膜厚はサブミクロンのオーダーで十分であり、また、アクチュエータとして使用する場合には、数  $10\ \mu\text{m}$  のオーダーで十分である。

#### 乾燥

引き続いて、上記のようにして形成した塗膜を乾燥し、硬化させるとともに、余分な水分等を蒸発により除去する。乾燥の温度及び時間は広い範囲で変更することができるというものの、一般に、約  $100\sim 200\ ^\circ\text{C}$ 、約  $5\sim 30$  分間の範囲である。例えば、 $150\ ^\circ\text{C}$  で  $10$  分間の乾燥を行うことができる。なお、この乾燥工程の途中で、塗膜においてクラック等の欠陥が発生することはない。また、ここでは図示しないけれども、乾燥工程と焼成工程の間に脱脂工

程、その他の常用の処理工程を介在させてもよい。

### 焼成

最後に、乾燥後の塗膜を焼成する。この焼成工程は、先に説明した乾燥工程と同様に、この技術分野において一般的に用いられている技法に準じて実施することができる。好ましい焼成温度は、約 500～900℃、さらに好ましくは約 700～800℃である。通常、500℃の前後で焼成を行うことにより、所期の目的を達成することができる。焼成時間は、焼成温度との関係などにおいて広く変更することができるというものの、一般的に、約 1～60 分間の範囲である。この焼成の結果、高密度で緻密な P Z T 薄膜が形成される。また、上記したように焼成温度が低いので、焼成中に鉛 (Pb) が飛散してしまうというような不都合を回避することができ、よって、先に用意した P Z T 前駆体と同じ組成 (Pb : Zr : Ti : O 比) を維持したまま高品質な P Z T 薄膜を得ることができる。

上記したような P Z T 薄膜の形成において、その途中の状態について説明すると、第 7 図に示す通りである。先に説明した第 3 図と対比することにより、本発明におけるゲル状態は、従来例のそれと構造的に区別されるということが理解されるであろう。

上記したような P Z T 薄膜の形成において、P Z T 前駆体中の Pb、Zr、Ti 及び O の比は、所望とする結果に応じて広く変更することができるというものの、最高の圧電性能を得るため、先にも述べたように、 $Pb : Zr : Ti : O = 1 : 0.53 : 0.47 : 3$  とすることが推奨される。本発明では、上記したような組成比率を P Z T 前駆体において採用した場合、その比率をそのまま P Z T 薄膜においても再現することができ、したがって、均質で、高密度の圧電特性に優れた P Z T 薄膜を容易に得ることができる。

ここで、従来技術の項で触れたクラックやピンホールのような

欠陥の発生の可能性についてであるが、本発明に従うと、P Z T 前駆体水溶液の調製段階で、上記した増粘剤及び（又は）会合防止剤に加えてP Z T 粉末を添加することによって効果的に防止することができる。また、この場合、P Z T 前駆体は、好ましくは、水溶液の形ではなくて、ペーストの状態である。

第 8 図は、この好ましい態様をフローシートで示したものである。P Z T 前駆体水溶液の調製までは第 5 図を参照して先に説明した工程と同様に行うことができる。次いで、第 6 図を参照して説明したように、増粘剤及び（又は）会合防止剤を添加する。これらの添加剤の添加と同時にあるいはその添加と前後して、P Z T 粉末を添加する。これらの添加剤の添加の順序は、所望とする結果やその他のファクタに応じて任意に変更可能である。なお、ここで使用することのできるP Z T 粉末については、以下において詳細に説明する。

必要な添加剤の添加を完了した後、得られた混合物を例えば遊星ボールミルのようなミリング装置に入れ、数分間にわたって攪拌する。なお、必要に応じて、P Z T 粉末の添加をこのミリング工程において行ってもよい。引き続いてスクリーン印刷等により塗布することができる均一なペーストが、得られる。得られたペーストは、好ましくは、ロータリーポンプなどで数分間にわたって真空脱泡を行った後に塗布を行うことができる。塗布、乾燥、そして焼成の工程は、先に第 6 図を参照して説明した手法に準じて実施することができる。

本発明の実施において、P Z T 前駆体水溶液は、増粘剤を含有することができる。増粘剤は、好ましくは、上記したように前駆体水溶液を調製した後に添加することができ、その作用は、例えば、得られるP Z T 薄膜における結晶性の向上や、P Z T 粉末を併用する

場合の、そのP Z T粉末の均一な分散などである。増粘剤はまた、その作用の面から、バインダと呼ばれることもある。適当な増粘剤は、水溶性の高分子材料でありかつ、素子の形成時（すなわち、焼成を行う時）、所定の温度を上回った時に熱分解可能であるものである。有利に使用することのできる増粘剤の例を列挙すると、以下に示すものに限定されるわけではないけれども、ヒドロキシアルキルセルロース、好ましくはアルキル部分が2～4個の炭素原子を有しているもの（例えば、ヒドロキシプロピルセルロース）、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコールなどがある。これらの増粘剤は、単独で使用してもよくあるいは組み合わせて使用してもよい。増粘剤の使用量は、所望とする効果などのファクタに応じて広く変更することができるというものの、通常、P Z T前駆体水溶液の全量を基準にして約0.1～50重量%の量である。好ましくは、使用する増粘剤がヒドロキシプロピルセルロースである場合、その使用量は、一般的に、P Z T前駆体水溶液の全量を基準にして約0.5～10重量%の量である。また、P Z T粉末を均一に分散させることが目的であるならば、増粘剤を多めに使用することが好ましい。

本発明の実施に当たっては、上記したような増粘剤と組み合わせて、あるいはそれとは独立して、会合防止剤がP Z T前駆体水溶液中で用いられる。会合防止剤は、それを前駆体水溶液中に含ませた場合、水溶液中に含まれる鉛（Pb）元素に配位結合し、従来の技術で問題となっていた鉛元素どうしの会合を効果的に防止することができる。適当な会合防止剤は水溶性の多価アルコールであり、また、有利に使用することのできる多価アルコールの例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがある。これらの

会合防止剤は、単独で使用してもよくあるいは組み合わせて使用してもよい。会合防止剤の使用量は、所望とする効果などのファクタに応じて広く変更することができるというものの、通常、P Z T前駆体水溶液の全量を基準にして約5～20重量%の量である。

本発明では、上記したような増粘剤、会合防止剤を添加した時に得られるそれらの添加剤に特有の効果はもちろんのこと、すでに言及し、説明したように、P Z T前駆体をアルコールに代えて水に溶解することの効果も得ることができる。すなわち、アルコールを溶媒とした時に認められた、大気中の水分によって前駆体の粘度が変化してしまうという問題を回避することができるので、前駆体を極めて安定な状態で容易に使用することができ、また、この前駆体を使用してゾルーゲル法を実施することにより、緻密で圧電特性に優れたP Z T薄膜を形成することができる。

本発明の実施において、P Z T前駆体の水溶液の使用に原因してクラックやピンホールの発生が懸念される場合には、あるいは、そのような懸念がなくても、P Z T前駆体の水溶液中に前記の増粘剤及び（又は）会合防止剤を添加することに加えて、そのP Z Tと同一もしくは類似の結晶構造を有する別のP Z Tの粉末を存在させることが好ましい。ここで添加するP Z T粉末は、いろいろな注目すべき作用を同時に発揮することができる。例えば、P Z T粉末は、乾燥後のP Z T塗膜を焼成する時、添加した粉末の体積分だけ塗膜の収縮量を減少させることができ、よって、クラックの発生を防止することができる。また、このようなP Z T粉末を添加すると、1回当たりのP Z Tの塗布量を増加させることができるので、得られるP Z T薄膜の厚膜化をはかることができる。ここで、添加するP Z T粉末の量は、所望とする効果などのファクタに応じて広く変更することができるというものの、通常、P Z T前駆体水溶液の全量

を基準にして約 5 ～ 20 重量 % の量である。なお、上記したような効果は、ここでは特に P Z T 粉末の添加を例に挙げて説明したけれども、P Z T 以外の強誘電体素子の製造の場合にも、対応の強誘電体の粉末を添加することによって、遜色のない効果を得ることができる。

さらに、本発明を実施するに当たって、すでに先に説明したように、上記したような P Z T の粉末に組み合わせて増粘剤も存在させることが好ましい。増粘剤を添加すると、P Z T 前駆体のペーストの粘度を制御することができ、したがって、得られる P Z T 薄膜の膜厚も制御することができる。また、添加に続けてミリングなどの攪拌操作を行うことにより、混合した P Z T 粉末を均一に分散させることができ、また、P Z T 粉末が沈降するのを効果的に防止することができる。さらに、増粘剤の添加の結果として、P Z T ペーストの基板への濡れ性を改善でき、焼成後に得られる P Z T 薄膜の基板に対する密着性を改善できる。P Z T 粉末を併用する時、使用する増粘剤の量は、ペーストにおいて所望とされる粘度、所望とする効果などのファクタに応じて広く変更することができるというものの、通常、P Z T 前駆体水溶液の全量を基準にして約 1 ～ 30 重量 % の量である。

ここで、出発物質としての P Z T 前駆体は、上記したような追加の添加剤をさらに添加したことの結果、溶液の状態からペーストの状態に変化する。得られる P Z T ペーストは、先に示したようなスピコート法、ディップコート法などで塗布してもよく、しかし、その粘性を考慮した場合、塗膜形成の分野で一般的に行われているように、スクリーン印刷法などを使用して有利に塗布することができる。スクリーン印刷法を使用すると、所望のパターンで P Z T 塗膜を形成することと、その塗膜の厚膜化が容易に可能である。



以上により、P Z T 前駆体水溶液に対して増粘剤及び（又は）会合防止剤に加えてP Z T 粉末を添加することにより、保存安定性に優れ、P Z T 濃度の高いP Z T ペーストを提供することができ、また、これを使用して成膜を行うことにより、ピンホール、クラック等のない圧電特性に優れたP Z T 薄膜を提供することができる。

本発明は、そのもう 1 つの好ましい態様において、水熱合成法とゾルーゲル法を組み合わせ、P Z T 薄膜等の強誘電体素子を製造することを提供する。ここで、水熱合成法は、基本的に、従来常用の技法を使用して、強誘電体素子の第 1 層（すなわち、強誘電性下地層）を形成するために用いられ、また、ゾルーゲル法は、基本的に上記した本発明の方法に従って、すなわち、少なくとも増粘剤及び（又は）会合防止剤を含みかつ必要に応じて強誘電体粉末を含む強誘電体前駆体水溶液を出発物質として使用して、強誘電体素子の第 2 層（上方の強誘電体層）を形成するために用いられる。

すなわち、この好ましい態様に従う強誘電体素子は、その主たる部分を構成する上方の強誘電体層の下側に、その強誘電体層を構成する強誘電体材料と同一もしくは類似の結晶構造を有するものであって、その形成に必要とされる金属の水溶液から水熱合成法によって形成された強誘電性下地層をさらに有していることを特徴とするものである。このような複合強誘電体素子において、強誘電性下地層の強誘電体材料は、好ましくは、その上方の強誘電体層の強誘電体材料に比較して大きな粒径を有する粒子からなりかつ低密度である。

上記したような複合強誘電体素子は、好ましくは、例えば複合 P Z T 薄膜について説明すると、例えば第 9 図に順を追って示す方法で製造することができる。

先ず、工程 A に示すように、基板 1 を用意する。ここで、基板の

種類、形状などは、目的とする複合P Z T薄膜の用途などのファクタに応じて広く変更することができる。適当な基板は、例えば、セラミック基板、例えばシリコン基板、チタン基板など、ガラス基板等の常用の基板であり、その上に絶縁膜などの層や配線、電極などが作り込まれていてもよい。なお、本例ではチタン基板を使用する。

次いで、工程Bで、チタン基板1の上にP Z Tの種結晶層2を形成する。この成膜は、例えば、水酸化鉛 $Pb(OH)_2$ 及び水酸化ジルコニウム $Zr(OH)_4$ を含む水中にチタン基板1を浸漬し、オートクレーブを用いて $140 \sim 200^\circ C$ の温度で加熱することにより実施することができる。

種結晶層2の形成が完了した後、工程Cで、種結晶層2の上にさらに第1 P Z T層（下地層）3を形成する。このP Z T層3の形成は、例えば、 $Pb(OH)_2$ 、 $Zr(OH)_4$ 及び水酸化チタン $Ti(OH)_4$ を含む水中にチタン基板1を浸漬し、オートクレーブを用いて $80 \sim 150^\circ C$ の温度で加熱することにより実施することができる。これにより、先に形成された種結晶層2の上にそれよりもさらに厚膜の、図示のように粗粒子状のP Z T層3が形成される。得られるP Z T層3は、低温条件下で厚膜化が可能であるばかりでなく、成膜直後の状態で早くも圧電性を発現し、そしてチタン基板1との密着性も良好である。

最後に、工程Dで、本発明に従い上記したようなP Z T前駆体水溶液あるいはペーストを用いて第2 P Z T層4を形成する。このP Z T層4を上層に配置したことで、下地のP Z T層3の粗面状態を平滑に変更することができる。得られる複合P Z T薄膜の表面が平滑であるので、その上にさらに電極等を形成する作業を容易にかつ高信頼度で実施することができる。このような2層構造の場合、得

られる複合PZT薄膜においてクラックやピンホールといった欠陥が入るのも防止することができる。

本発明による強誘電体素子は、 piezo方式のインクジェットヘッドにおいて、すなわち、複数個のインク吐出のためのノズル、前記ノズルに連通したインクの流通及び加圧のためのインク室及び前記インク室内のインクをその体積変化により前記ノズルより吐出するための加圧手段を含むインクジェットヘッドにおいて、その加圧手段を構成するために有利に使用することができる。

インクジェットヘッドそのものは、先に説明したように、この技術分野において一般的に用いられているpiezo方式のインクジェットヘッドと同様な構成を有することができる。再び第1図を参照して本発明のインクジェットヘッドについて説明する。

インクジェットヘッド10のインク室12は、インク室部材11に所定のパターンで形成されている。インク室部材11は、インク室12の形成方法などのファクタに応じていろいろな材料から形成することができる。一例を示すと、例えばガラス、プラスチック材料、例えばポリエステル樹脂(PETなど)、アクリル樹脂(PMMAなど)など、石英、その他の基板を用意し、その上方に、例えばフォトリソグラフィなどの技法により、樹脂材料をパターンニングしてインク室に相当する溝を形成することができる。

図示のインク室部材11において、そのインク室12の開放面には、インク室12の体積変化を行うための振動板の役目を果たすダイアフラム15(本発明でいう加圧手段の1構成要素)が取り付けられている。ダイアフラム15は、上記したインク室部材11の形成の時にそれと一体成形で形成してもよく、さもないければ、接着剤によりインク室部材11に接合してもよい。ダイアフラム15に適当な材料は、例えば、剛性の高いセラミックス、例えばZrO<sub>2</sub>な

どである。ダイアフラム 15 には、それに当接させて加圧手段の残りの要素を取り付ける。

加圧手段の残りの要素は、図示の例の場合、ダイアフラム 15 を歪ませるための駆動体であるところの圧電素子 17、そしてその圧電素子 17 をサンドイッチして必要に応じて電圧を印加可能な上部電極 16 及び下部電極 18 である。圧電素子 17 は、上記したような本発明の方法に従って形成することができ、そして、電極 16 及び 18 は、それぞれ、常法に従って、例えばスパッタリング、スクリーン印刷、蒸着などの常用の技法を使用して所望のパターンで形成することができる。

図示のインクジェットヘッドの運転は、次のようにして行うことができる。インク室 12 にヘッド 10 のインク供給口（図示せず）からインクを供給し、充滿させる。このような状態で、電極 16 及び 18 の間に電圧を印加すると、それらの電極に挟まれた圧電素子 17 が、その圧電特性により変位せしめられ、圧電素子 17 に当接して配置されたダイアフラム 15 をインク室 12 の側に押し出す。その結果、インク室 12 に充滿せしめられているインクの体積が減少するので、インク室 12 に連通したノズル（図示せず）から、体積減少量に相当する量のインクがドット状に吐出せしめられる。

## 実施例

引き続いて、本発明をその実施例を参照して説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではないことを理解されたい。

### 例 1

0.014 モルのテトライソプロポキシチタンを 30 g の 3 規定硝酸水溶液に溶解してチタン水溶液とした。また、0.016 モル

のオキシ硝酸ジルコニウムを 20 g の純水に溶解してジルコニウム水溶液とした。さらに、0.03 モルの硝酸鉛を 20 g の純水に溶解して鉛水溶液とした。

上記のようにして調製した 3 種類の水溶液を混合して P Z T 前駆体水溶液を調製した。ここで、P Z T 中の Z r と T i 組成比は得られる強誘電性と密接に関係するので、上記のように水溶液を調製しかつここでそれらの水溶液を混合するに当たってもこの点を配慮し、最終的に得られる P Z T 薄膜に所望の組成比 ( $P b : Z r : T i : O = 1 : 0.53 : 0.47 : 3$ ) となるように調製及び混合を行った。

最初に、チタン水溶液とジルコニウム水溶液を室温で混合し、十分に攪拌した。攪拌の完了後、得られた混合物に鉛水溶液を混合した。得られた混合物を室温で十分に攪拌した後、100℃以上の温度で還流下に加熱し、加水分解した。各水溶液中に含まれるそれぞれの金属イオンは、水溶液を室温で混合した時点では、それに対応する金属水酸化物を形成するだけで、金属イオンどうしの結合度は小さいものであった。ところが、引き続いて還流及び加水分解を行うと、それぞれの金属イオン、すなわち、チタン、ジルコニウム、鉛イオンが、酸素を介して互いに結合可能である。つまりここで、 $P b - O - T i - O - Z r$  なる結合ができ、ゾル状態となる。また、このようなゾル状態にある水溶液のことを、本発明では特に「P Z T 前駆体水溶液」と呼んでいる。

P Z T 前駆体水溶液を室温に戻した後、水と少量（約 0.5 重量 %）のヒドロキシプロピルセルロースを添加して室温で約 1 時間にわたって十分に攪拌した。白濁や沈殿物を含まない透明で均一な溶液が得られた。

ここで、P Z T 前駆体水溶液に添加したヒドロキシプロピルセル

ロースは、いろいろな作用を生じることが確認された。ヒドロキシプロピルセルロースは、先ず、比較的到低粘度のP Z T前駆体水溶液の粘度を上げ、よって、後段の塗布工程においてそれを基板上に塗布する時、厚膜で塗布することを可能にした。ヒドロキシプロピルセルロースはまた、粘度を上昇させる作用を有するばかりでなく、P b - O - T i - O - Z r 結合を強固にし、また、それぞれの金属イオンのイオン間距離を近づける働きも有している。この働きは完全に解明されていないけれども、本発明者らの考察によれば、主鎖となっているヒドロキシプロピルセルロースにそれぞれの金属イオンや酸素が複雑に絡み合った結果として導かれていると考えられる。その結果、成膜時の焼成温度を低下させ、得られる薄膜の結晶性を向上させることができる。

上記のようなヒドロキシプロピルセルロースの優れた働きをさらに確認するために本発明者らが行った実験の結果を以下に示す。

上記のようにして調製したP Z T前駆体水溶液をるつぽに入れ、所定の温度で一定の時間にわたって焼成した。淡黄色のP Z T粉末（試料1）が得られた。比較のため、ヒドロキシプロピルセルロース（増粘剤）を使用しない以外は上記した手法を繰り返して同じく淡黄色のP Z T粉末（試料2）を調製した。得られた試料のそれぞれについてX線回折パターンを測定したところ、第10図（試料1）及び第11図（試料2）に示すような結果が得られた。

第10図及び第11図に示すX線回折パターンにおいて、X線回折角度、 $2\theta = 29^\circ$ 付近に見られるピークは、パイロクロア層と呼ばれるP Z Tの結晶化が不完全である時に見られるピークである。このピークの強度を、P Z T回折ピークのなかで一番回折強度の高い（101）面のピーク強度と比較することによって、P Z Tの結晶性を定量的に表すことができる。本発明例である試料1（第1

0 図) ではパイロクロア層の割合が 1. 3 % であり、一方、比較例である試料 2 (第 1 1 図) ではパイロクロア層の割合が 1 1. 6 % であった。つまり、増粘剤であるヒドロキシプロピルセルロースを添加したほうが、より完全な P Z T 結晶になっていることがわかる。

## 例 2

前記例 1 において調製した P Z T 前駆体水溶液から P Z T 薄膜を形成するとともに、その P Z T 薄膜を、圧電素子として、第 1 図に示した構造を有するピエゾ方式のインクジェットヘッドに組み込んだ。

薄板状のセラミックからなるダイアフラムを用意し、その所定の領域に白金電極をスパッタリングにより形成した。さらにこの白金電極の上に、前記例 1 で調製した P Z T 前駆体水溶液 2 0 0 0 r p m でスピンコートした。次いで、白金電極上の P Z T 塗膜を 1 5 0 °C で 1 0 分間乾燥し、さらに 5 5 0 °C で 1 時間にわたって仮焼成した。この仮焼成の結果、P Z T 塗膜中に含まれていたヒドロキシプロピルセルロースが分解し、飛散せしめられた。

引き続いて、白金電極上の P Z T 塗膜を 7 0 0 °C で 1 分間にわたって焼成した。P Z T の結晶化が進行し、ペロブスカイト構造を有する P Z T 薄膜が得られた。この P Z T 薄膜は、白金電極やダイアフラムに対する良好な密着力を示すばかりでなく、その P Z T 薄膜の上にさらに白金電極をスパッタリングする時にも、満足し得る密着力を示した。また、ここで形成した P Z T 薄膜の焼成には比較的低い温度を適用することができるので、下地となるダイアフラムの選定に幅をもたせることができた。

第 1 2 図は、上記のようにして形成した P Z T 薄膜の X 線回折パターンである。この X 線回折パターンにおいて、P Z T 以外の回折

ピークを認めることができないことから、白金電極上にP Z T薄膜が形成されていることがわかる。

### 例 3

前記例 2 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例の場合、前記例 1 に記載の手法に従ってP Z T前駆体水溶液を調製する際、増粘剤として、ヒドロキシプロピルセルロースに代えて、ポリエチレンオキシド（試料 3）及びポリビニルアルコール（試料 4）を使用した。前記例 2 において得られたP Z T薄膜に比較可能な満足し得るP Z T薄膜が得られた。

得られたP Z T薄膜のX線回折パターンは、第 1 3 図（試料 3）及び第 1 4 図（試料 4）に示す通りである。これらのX線回折パターンでは、P Z T薄膜の膜厚が薄いので、 $2\theta = 40^\circ$ 、 $47^\circ$ 、そして $67^\circ$ の付近において白金電極のピークを認めることができる。また、白金のピークを除くとP Z Tの回折ピークのみとなり、P Z T薄膜が形成されていることがわかる。

### 例 4

0. 0 1 4 モルの四塩化チタンをアンモニア水溶液に溶解し、生成した水酸化チタンを濾過し、洗浄した。得られた水酸化チタンを3規定硝酸水溶液に溶解してチタン水溶液とした。また、0. 0 1 6 モルのオキシ硝酸ジルコニウムを20 gの純水に溶解してジルコニウム水溶液とした。さらに、0. 0 3 モルの硝酸鉛を20 gの純水に溶解して鉛水溶液とした。

上記のようにして調製した3種類の水溶液を混合してP Z T前駆体水溶液を調製した。最初に、チタン水溶液とジルコニウム水溶液を室温で混合し、十分に攪拌した。攪拌の完了後、得られた混合物に鉛水溶液を混合した。得られた混合物を室温で十分に攪拌した後、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で還流下に加熱し、加水分解した。得られた



P Z T 前駆体水溶液を室温に戻した後、水と少量（約 0.5 重量 %）のヒドロキシプロピルセルロースを添加して室温で約 1 時間にわたって十分に攪拌した。白濁や沈殿物を含まない透明で均一な溶液が得られた。

#### 例 5

前記例 4 において調製した P Z T 前駆体水溶液から P Z T 薄膜を形成するとともに、その P Z T 薄膜を、圧電素子として、第 1 図に示した構造を有するピエゾ方式のインクジェットヘッドに組み込んだ。

薄板状のセラミックからなるダイアフラムを用意し、その所定の領域に白金電極をスパッタリングにより形成した。さらにこの白金電極の上に、前記例 4 で調製した P Z T 前駆体水溶液 2000 rpm でスピコートした。次いで、白金電極上の P Z T 塗膜を 150 °C で 10 分間乾燥し、さらに 500 °C で 1 時間にわたって仮焼成した。この仮焼成の結果、P Z T 塗膜中に含まれていたヒドロキシプロピルセルロースが分解し、飛散せしめられた。

引き続いて、白金電極上の P Z T 塗膜を 650 °C で 1 時間にわたって焼成した。P Z T の結晶化が進行し、ペロブスカイト構造を有する P Z T 薄膜が得られた。この P Z T 薄膜は、白金電極やダイアフラムに対する良好な密着力を示すばかりでなく、その P Z T 薄膜の上にさらに白金電極をスパッタリングする時にも、満足し得る密着力を示した。

#### 例 6

本例では、出発原料として、硝酸鉛  $Pb(NO_3)_2$ 、オキシ硝酸ジルコニウム  $ZrO(NO_3)_2$ 、そしてチタンイソプロポキシド  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$  を使用した。

先ず、4.03 g のチタンイソプロポキシドを 23.3 g の 2.

8 規定の硝酸水溶液に溶解し、窒素雰囲気中で攪拌下に混合した。

チタン水溶液が得られた。次いで、4.27 g のオキシ硝酸ジルコニウムを 18 g の純水に溶解し、攪拌下に混合した。ジルコニウム水溶液が得られた。チタン水溶液とジルコニウム水溶液を調製した後、それらの水溶液を攪拌下に混合し、均一な溶液とした。別に、10 g の硝酸鉛を 32 g の純水に溶解し、攪拌下に混合した。得られた鉛水溶液を、先に調製したチタンとジルコニウムを含む混合水溶液に攪拌下に混合した。最後に、得られた混合物に対してその混合物の 10 重量%の量のポリエチレングリコール（重量平均分子量 = 200）を添加した。均一な P Z T 前駆体水溶液が得られた。

上記のようにして調製した P Z T 前駆体水溶液において、P Z T の濃度は 9 重量%であり、また、含まれる金属元素の組成（モル比）は、 $Pb : Zr : Ti = 1 : 0.53 : 0.47$  であった。なお、このようなモル比は、多くの P Z T のなかで、誘電率、圧電定数等において最大値を示すものであった。

引き続いて、上記のようにして調製した P Z T 前駆体水溶液を Pt / Ti / Si 基板上にスピンコートし、150℃で10分間にわたって乾燥し、500℃で60分間にわたって仮焼成し、そして800℃で60分間にわたって焼成した。膜厚 100 nm の緻密な P Z T 薄膜が得られた。得られた P Z T 薄膜を検査したところ、その表面には筋状物質の析出が認められなかった。

さらに、P Z T 前駆体水溶液の経時変化を評価するために、大気中で室温で1ヵ月にわたって放置したけれども、何らの変化も認められなかった。なお、本例において会合防止剤として使用したポリエチレングリコールは、TG-DTA（熱重量分析－示差熱分析）の測定から300℃で脱脂可能な物質であることが判明しているので、先の仮焼成工程で完全に脱脂ができていると考えられる。

例 7

前記例 6 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、鉛水溶液の調製のため、硝酸鉛に代えて同量の酢酸鉛を使用した。前記例 6 において得られた P Z T 薄膜に比較可能な満足し得る P Z T 薄膜が得られた。

例 8

P Z T 前駆体水溶液における鉛 (P b) に対する会合防止剤に影響を評価するため、再び前記例 6 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、会合防止剤として使用するポリエチレングリコールの使用量を 10 重量% から 5 重量% に減量した。前記例 6 (10 重量% の会合防止剤を使用) の時には鉛の会合を認めることができなかったのに、本例 (5 重量% の会合防止剤を使用) では、顕著な鉛の会合が認められた。

上記の結果から考察するに、今回使用したポリエチレングリコールは、平均分子量が 200 でありかつその単分子量は 63 であるので、4 量体が多く存在することがわかる。ここで、分子の長さを比較してみると、 $Pb^{2+}$  は 1.2 Å であり、4 量体のポリエチレングリコールは数十 Å であるので、 $Pb^{2+}$  と比較してポリエチレングリコールの分子はかなりの長さである。1 分子のポリエチレングリコールに対して数分子の  $Pb^{2+}$  が配位結合し、P b の会合が防止されていると考えられる。

例 9

前記例 6 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、会合防止剤として、ポリエチレングリコールに代えてグリセリンを使用した。筋状物質の析出がない膜厚 100 nm の緻密な P Z T 薄膜が得られた。

さらに、前記例 8 に記載の手法を繰り返した。得られた評価結果

から、若干の差異はあるというものの、前記例 6 の場合と同様に鉛の会合を効果的に防止することができたことがわかった。

#### 例 1 0

前記例 6 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、会合防止剤として、ポリエチレングリコールに代えてジエチレングリコールを使用した。筋状物質の析出がない膜厚 1 0 0 nm の緻密な P Z T 薄膜が得られた。

さらに、前記例 8 に記載の手法を繰り返した。得られた評価結果から、若干の差異はあるというものの、前記例 6 の場合と同様に鉛の会合を効果的に防止することができたことがわかった。

#### 例 1 1

本例では、出発原料として、硝酸鉛  $Pb(NO_3)_2$ 、オキシ硝酸ジルコニウム  $ZrO(NO_3)_2$ 、そしてチタンイソプロポキシド  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$  を使用した。

先ず、4. 0 3 g のチタンイソプロポキシドを 2 3. 3 g の 2. 8 規定の硝酸水溶液に溶解し、窒素雰囲気中で攪拌下に混合した。チタン水溶液が得られた。次いで、4. 2 7 g のオキシ硝酸ジルコニウムを 1 8 g の純水に溶解し、攪拌下に混合した。ジルコニウム水溶液が得られた。チタン水溶液とジルコニウム水溶液を調製した後、それらの水溶液を攪拌下に混合し、均一な溶液とした。別に、1 0 g の硝酸鉛を 3 2 g の純水に溶解し、攪拌下に混合した。得られた鉛水溶液を、先に調製したチタンとジルコニウムを含む混合水溶液に攪拌下に混合した。最後に、得られた混合物に対してその混合物の 1 0 重量%の量のポリエチレングリコール（重量平均分子量 = 2 0 0）を添加した。均一な P Z T 前駆体水溶液が得られた。

上記のようにして調製した P Z T 前駆体水溶液において、P Z T の濃度は 9 重量%であり、また、含まれる金属元素の組成（モル比

)は、 $Pb : Zr : Ti = 1 : 0.53 : 0.47$ であった。なお、このようなモル比は、多くのPZTのなかで、誘電率、圧電定数等において最大値を示すものであった。

次いで、得られたPZT前駆体水溶液に対して、そのPZTと同じ組成のPZT粉末及びヒドロキシプロピルセルロース（バインダとして）をそれぞれそのPZT前駆体水溶液に関して10重量%の量で添加し、遊星ボールミルを用いて3分間ミリングした。PZT前駆体ペーストが得られた。

引き続いて、上記のようにして調製したPZT前駆体ペーストを金属マスク及びドクターブレードによりPt/Ti/Si基板上に塗布し、150℃で10分間にわたって乾燥し、500℃で60分間にわたって脱脂し、そして800℃で60分間にわたって焼成した。膜厚3μmの緻密なPZT薄膜が得られた。得られたPZT薄膜では、クラックの発生が認められなかった。

さらに、異なる膜厚（2～4μm）を有するPZT薄膜を得るため、先の工程で使用した10重量%のポリエチレングリコール及び10重量%のPZT粉末の量をそれぞれ変更して前記の手法を繰り返した。先の工程と同様に、クラックのない緻密なPZT薄膜が得られた。

第15図は、上記のようにして得られたPZT薄膜（膜厚3μm）の表面状態を示す顕微鏡写真（倍率20倍）である。この写真は、その表面にクラックやピンホール、そして筋状物質がないことを示している。

さらに、PZT前駆体水溶液の経時変化を評価するために、大気中で室温で1ヵ月にわたって放置したけれども、何らの変化も認められなかった。なお、本例において会合防止剤として使用したポリエチレングリコールは、TG-DTAの測定から300℃で脱脂可

能な物質であることが判明しているので、先の脱脂工程で完全に脱脂ができていると考えられる。

#### 例 1 2

P Z T 前駆体水溶液における鉛 (P b) に対する会合防止剤に影響を評価するため、再び前記例 1 1 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、会合防止剤として使用するポリエチレングリコールの使用量を 1 0 重量 % から 5 重量 % に減量した。前記例 1 1 ( 1 0 重量 % の会合防止剤を使用) の時には鉛の会合を認めることができなかったのに、本例 ( 5 重量 % の会合防止剤を使用) では、顕著な鉛の会合が認められた。第 1 6 図の P Z T 薄膜の顕微鏡写真 ( 倍率 2 0 倍) に表れている多数の筋状の欠陥は、この鉛の会合の発生を示すものである。なお、この P b の会合の防止についての考察は、前記例 8 に記載のものと同じである。

#### 例 1 3

前記例 1 1 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、P Z T 前駆体ペーストの塗布をドクターブレードに代えてへら塗りで実施した。前記例 1 1 の場合と同様、クラックのない緻密な P Z T 薄膜 ( 膜厚 3  $\mu$  m ) が得られた。この P Z T 薄膜の結晶構造を X 線回折により評価したところ、P Z T の単一相からなることが判明した。

#### 例 1 4

前記例 1 1 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、会合防止剤としてポリエチレングリコールに代えてジエチレングリコールを使用した。前記例 1 1 の場合と同様、筋状物質の析出やクラックのない緻密な P Z T 薄膜 ( 膜厚 3  $\mu$  m ) が得られた。すなわち、ジエチレングリコールを会合防止剤として使用しても、前記例 1 1 と同様に安定性に優れた強誘電体前駆体を調製することができ、ま

た、この前駆体を基板上に塗布して焼成を行うことにより、緻密で圧電特性に優れた強誘電体素子を製造できることを示している。

#### 例 1 5

前記例 1 1 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、会合防止剤としてポリエチレングリコールに代えてグリセリンを使用した。前記例 1 1 の場合と同様、筋状物質の析出やクラックのない緻密な P Z T 薄膜（膜厚  $3\ \mu\text{m}$ ）が得られた。すなわち、グリセリンを会合防止剤として使用しても、前記例 1 1 と同様に安定性に優れた強誘電体前駆体を調製することができ、また、この前駆体を基板上に塗布して焼成を行うことにより、緻密で圧電特性に優れた強誘電体素子を製造できることを示している。

#### 例 1 6

本例では、複合 P Z T 薄膜の形成について説明する

最初に、次のような手順により第 1 P Z T 薄膜（下地層）を調製した。0.00682 モルの硝酸鉛水溶液、0.00273 モルのオキシ塩化ジルコニウム水溶液及び 0.05 モルの水酸化カリウム水溶液を混合した。得られた混合溶液にチタン基板を浸漬して  $150\ ^\circ\text{C}$  で 24 時間にわたって水熱処理した。チタン基板の表面に P Z T の結晶核が生成した。次いで、0.00682 モルの硝酸鉛水溶液、0.00273 モルのオキシ塩化ジルコニウム水溶液、0.00252 モルの四塩化チタン水溶液及び 0.05 モルの水酸化カリウム水溶液を混合した後、得られた混合溶液に先の工程で調製しておいた P Z T 結晶核付きのチタン基板を浸漬し、 $120\ ^\circ\text{C}$  で 48 時間にわたって水熱処理した。平均粒径が  $5\ \mu\text{m}$  であり、表面平滑度が極めて低い第 1 P Z T 薄膜が得られた。

次いで、上記のようにしてチタン基板上に形成した第 1 P Z T 薄膜に、P Z T 前駆体水溶液からゾルーゲル法によって第 2 P Z T 薄

膜を形成した。以下にその手順を説明する。

先ず、0.014モルのテトライソプロポキシチタンを30gの3規定硝酸水溶液に溶解してチタン水溶液とした。また、0.016モルのオキシ硝酸ジルコニウムを20gの純水に溶解してジルコニウム水溶液とした。さらに、0.03モルの硝酸鉛を20gの純水に溶解して鉛水溶液とした。なお、それぞれの金属塩の水溶液を調製するに当たって、PZT中のZrとTiの組成比は、強誘電特性と密接な関係にあり、また、この組成比は、それぞれの金属塩のモル比により決定されるので、それぞれの水溶液を調製する時点で所望のモル比で混合を行うように配慮した。

チタン水溶液とジルコニウム水溶液を室温で混合して十分に攪拌した後、この混合液に鉛水溶液を添加し、混合した。本発明者らの知見によれば、金属塩水溶液の添加は、本発明の実施に当たってこの順序で行うことが好ましい。得られた混合物を室温で十分に攪拌し、混合した後、100℃以上の温度で還流下に加熱し、加水分解した。それぞれの金属塩水溶液中の金属イオンは、室温で混合した時点では、それぞれの金属イオンに対応する金属水酸化物を形成するだけで、金属イオンどうしの結合度は小さかったけれども、引き続いて還流及び加水分解を行ったことにより、それぞれの金属イオン、すなわち、チタン、ジルコニウム、鉛イオンを、酸素を介して互いに結合させることができた。つまりここで、 $Pb-O-Ti-O-Zr$ 結合が形成され、ゾル状態になった。このゾル状態の水溶液が、本発明でいうところのPZT前駆体水溶液である。

PZT前駆体水溶液を室温に戻し、水と少量のヒドロキシプロピルセルロースを滴下し、十分に攪拌した。ここで添加したヒドロキシプロピルセルロースは、比較的粘度の低いPZT前駆体水溶液の粘度を上げ、基板上に塗布して成膜する時に得られる塗膜の膜厚を



大きくするためのものである。また、ヒドロキシプロピルセルロースは、上記のように粘度を上昇させるだけでなく、 $Pb-O-Ti-O-Zr$  結合を強固にし、また、それぞれのイオンの距離を近づけるといふ働きも有している。その結果、成膜時の焼成温度を低下させかつ膜の結晶性を向上させることができる。ヒドロキシプロピルセルロースを添加した後の P Z T 前駆体水溶液は、白濁、沈殿物などのない透明で均一な溶液であった。

上記のようにして調製した P Z T 前駆体水溶液を、先に形成しておいた第 1 P Z T 薄膜付きの基板の上にスピンコートにより塗布した。ここで、第 1 P Z T 薄膜付きの基板に塗布した P Z T 前駆体溶液は、そのままの状態では P Z T に結晶化していないため、 $150^{\circ}C$  で 10 分乾燥した後、 $500^{\circ}C$  以上の温度で一旦焼成し、先に添加したヒドロキシプロピルセルロースを分解させた。

ヒドロキシプロピルセルロースの分解のための焼成が完了した後、基板を  $650^{\circ}C$  で 1 時間にわたって焼成した。このようにして、膜の表面平滑度が顕著に高められた第 2 P Z T 構造が得られた。このようにして、第 1 薄膜と第 2 薄膜との間で境目のない、より緻密な複合 P Z T 薄膜が形成された。

上記したような一連の工程を経て形成された P Z T 薄膜は、インクジェットヘッドの製造時、P Z T 薄膜からなる圧電素子に接合されるべきダイアフラムや電極との密着性が良く、接着剤を用いることなく一体成形できる。また、上記したように水熱合成法とゾルゲル法を組み合わせ用いているために、従来の固相法に比べ焼成温度が比較的到低温にでき、よって、ダイアフラムである基板の選定にも幅を持たせることができる。

#### 例 17

前記例 16 に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、第 2

P Z T 薄膜の形成を次のような手順で実施した。

0.014モルの四塩化チタンをアンモニア水溶液に溶解し、生成した水酸化チタンを濾過、洗浄して取り出した。回収した水酸化チタンを3規定の硝酸水溶液に溶解させ、チタン水溶液とした。次いで、0.016モルのオキシ硝酸ジルコニウムを20gの純水に溶解してジルコニウム水溶液とした。また、0.03モルの硝酸鉛を20gの純水に溶解して鉛水溶液とした。

チタン水溶液とジルコニウム水溶液を室温で混合し、十分に攪拌した後、得られた混合物に鉛水溶液を添加し、混合した。得られた混合溶液を室温で十分に攪拌した後、100℃以上の温度で還流下に加熱し、加水分解した。さらに、加水分解後の混合溶液を室温に戻し、水と少量のヒドロキシプロピルセルロースを滴下して十分に攪拌した。均一なP Z T溶液が得られた。

上記のようにして調製したP Z T溶液を、先に調製しておいた第1 P Z T 薄膜付きのチタン基板の上にスピンコートにより塗布した。形成された塗膜を150℃で10分間にわたって乾燥した後、500℃以上の温度で一旦焼成し、添加したヒドロキシプロピルセルロースを分解させた。最後に650℃で1時間焼成し、第2 P Z T 薄膜の形成が完了した。

本例において調製した複合P Z T 薄膜も、前記例16のそれと同様、満足し得るものであった。

#### 産業上の利用可能性

本発明では、強誘電体を構成するそれぞれの金属酸化物の水溶液を調製し、水溶液の状態ですべて混合したものを前駆体とし、また、これに増粘剤、会合防止剤等の本発明に固有の添加剤を添加したので、従来の技術において予想し得なかった多くの利点を得るこ

とができる。例えば、本発明によると、金属酸化物の水溶液を前駆体として出発しているので、取扱いや製造が容易であるばかりでなく、原料溶液の保存安定性に優れ、会合防止剤を添加することによってその前駆体の安定性を高めることができ、強誘電体素子の製造が低コストで容易に可能であり、薄膜として成膜することができ、そして、得られる薄膜の表面の粒子が微細かつ緻密であるので、優れて良好な表面平滑度を達成することができる。

また、本発明によると、強誘電体粉末、有機バインダ等を添加して前駆体のペーストを調製し、それから強誘電体薄膜を形成しているので、その表面に筋状物質の析出のような欠陥が発生せず、その薄膜が緻密かつ均質であり、よって、優れた圧電特性を確保することができる。また、このような手法によると、薄膜表面におけるクラックの発生も防止することができる。

さらに、本発明によると、水熱合成法で作成した第1の強誘電体薄膜の上に第2のゾルゲル法で作成した強誘電体薄膜を積層しているので、本発明の強誘電体素子の特徴を生かしつつ、素子の厚膜化が可能でありかつ下地となる基板との良好な密着性も得ることができる。

さらに加えて、本発明の強誘電体素子を圧電素子としてピエゾ方式のインクジェットヘッドに適用した場合には、優れた圧電特性を得ることができるのはもちろんのこと、その圧電素子の上への電極の形成も欠陥を伴わずに容易に行うことができる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも2種類の金属を含む強誘電体材料からなり、そして前記金属の塩のそれぞれの水溶液から増粘剤及び（又は）会合防止剤の存在においてゾル-ゲル法を含む方法によって形成されたものであることを特徴とする強誘電体素子。

2. 前記増粘剤が水溶性の高分子材料でありかつ、素子の形成時、所定の温度を上回った時に熱分解可能であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体素子。

3. 前記増粘剤が、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリエチレンオキサイド及びポリビニルアルコールからなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の強誘電体素子。

4. 前記会合防止剤が水溶性の多価アルコールであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の強誘電体素子。

5. 前記多価アルコールが、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びグリセリンからなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の強誘電体素子。

6. 前記増粘剤及び（又は）会合防止剤に加えて、前記強誘電体材料と同一もしくは類似の結晶構造を有する強誘電体材料の粉末を存在させたことを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の強誘電体素子。

7. 前記強誘電体材料がペロブスカイト構造を有するセラミックスでありかつ前記金属の1つが鉛であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の強誘電体素子。

8. 前記鉛の塩が硝酸鉛又は酢酸鉛であることを特徴とする請求

の範囲第 7 項に記載の強誘電体素子。

9. 前記セラミックスがチタン酸ジルコン酸鉛であることを特徴とする請求の範囲第 7 項に記載の強誘電体素子。

10. 薄膜の形を有していることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 9 項のいずれか 1 項に記載の強誘電体素子。

11. 前記強誘電体材料と同一もしくは類似の結晶構造を有するものであって、その形成に必要とされる金属の水溶液から水熱合成法によって形成された強誘電性下地層をさらに有していることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 10 項のいずれか 1 項に記載の強誘電体素子。

12. 前記下地層の強誘電体材料はその上方の強誘電体材料に比較して大きな粒径を有する粒子からなることを特徴とする請求の範囲第 11 項に記載の強誘電体素子。

13. 少なくとも 2 種類の金属を含む強誘電体材料からなる強誘電体素子を製造する方法であって、下記の工程：

前記金属の塩のそれぞれの水溶液を混合することによって強誘電体前駆体水溶液を調製し、

前記強誘電体前駆体水溶液に増粘剤及び（又は）会合防止剤を添加し、そして、得られた溶液を基板上に塗布した後、

形成された塗膜を乾燥及び焼成することにより前記強誘電体材料を結晶化させること、

を含んでなることを特徴とする強誘電体素子の製造方法。

14. 前記増粘剤が水溶性の高分子材料でありかつ前記強誘電体材料の結晶化工程で熱分解可能であることを特徴とする請求の範囲第 13 項に記載の強誘電体素子の製造方法。

15. 前記会合防止剤が水溶性の多価アルコールであることを特徴とする請求の範囲第 13 項に記載の強誘電体素子の製造方法。

1 6. 前記増粘剤及び（又は）会合防止剤の添加の工程において、前記強誘電体材料と同一もしくは類似の結晶構造を有する強誘電体材料の粉末をさらに添加することを特徴とする請求の範囲第 1 3 項～第 1 5 項のいずれか 1 項に記載の強誘電体素子の製造方法。

1 7. 前記強誘電体前駆体をその水溶液から導かれたペーストの形で添加する工程をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第 1 3 項～第 1 6 項のいずれか 1 項に記載の強誘電体素子の製造方法。

1 8. 前記基板の上に、前記強誘電体材料と同一もしくは類似の結晶構造を有する下地層をその形成に必要とされる金属の水溶液から水熱合成法によって形成する工程をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第 1 3 項～第 1 7 項のいずれか 1 項に記載の強誘電体素子の製造方法。

1 9. 前記強誘電体材料がペロブスカイト構造を有するセラミックスでありかつ前記金属の 1 つが鉛であることを特徴とする請求の範囲第 1 3 項～第 1 8 項のいずれか 1 項に記載の強誘電体素子の製造方法。

2 0. 前記セラミックスがチタン酸ジルコン酸鉛であることを特徴とする請求の範囲第 1 9 項に記載の強誘電体素子の製造方法。

2 1. 少なくとも 2 種類の金属を含む強誘電体材料をゾルーゲル法を含む方法により製造する際に出発物質として使用するための強誘電体前駆体であって、前記金属の塩のそれぞれの水溶液からなりかつ増粘剤及び（又は）会合防止剤を含むことを特徴とする強誘電体前駆体。

2 2. 前記強誘電体材料と同一もしくは類似の結晶構造を有する強誘電体材料の粉末をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第 2 1 項に記載の強誘電体前駆体。

2 3. 複数個のインク吐出のためのノズル、前記ノズルに連通し

たインクの流通及び加圧のためのインク室及び前記インク室内のインクをその体積変化により前記ノズルより吐出するための加圧手段を含むインクジェットヘッドであって、

前記加圧手段が、少なくとも２種類の金属を含む強誘電体材料からなり、そして前記金属の塩のそれぞれの水溶液から増粘剤及び（又は）会合防止剤の存在においてゾルーゲル法を含む方法によって形成された強誘電体素子を圧電素子として含んでなることを特徴とするインクジェットヘッド。

２４．前記強誘電体材料がペロブスカイト構造を有するセラミックスでありかつ前記金属の１つが鉛であることを特徴とする請求の範囲第２３項に記載のインクジェットヘッド。

２５．前記セラミックスがチタン酸ジルコン酸鉛であることを特徴とする請求の範囲第２４項に記載のインクジェットヘッド。

Fig.1

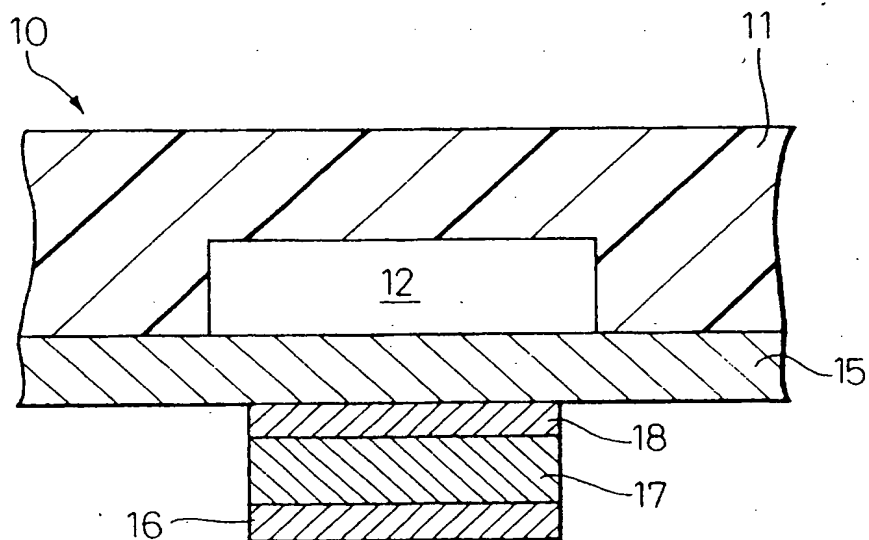
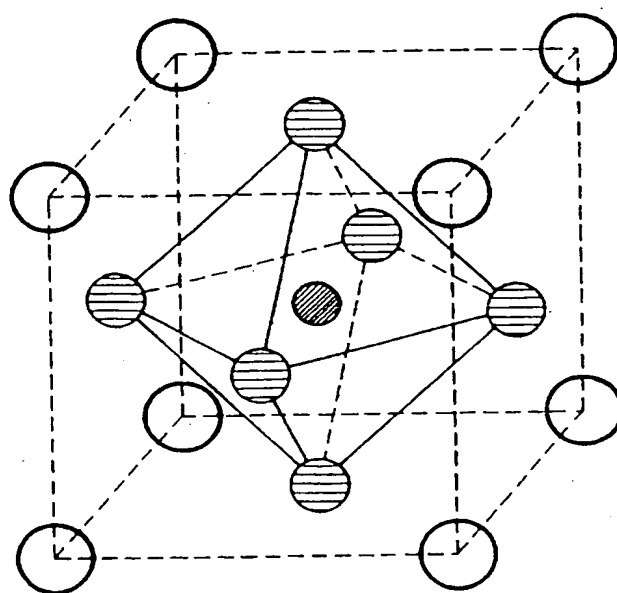




Fig.2



元素 A ○

元素 B ●

酸素 ○

Fig.3

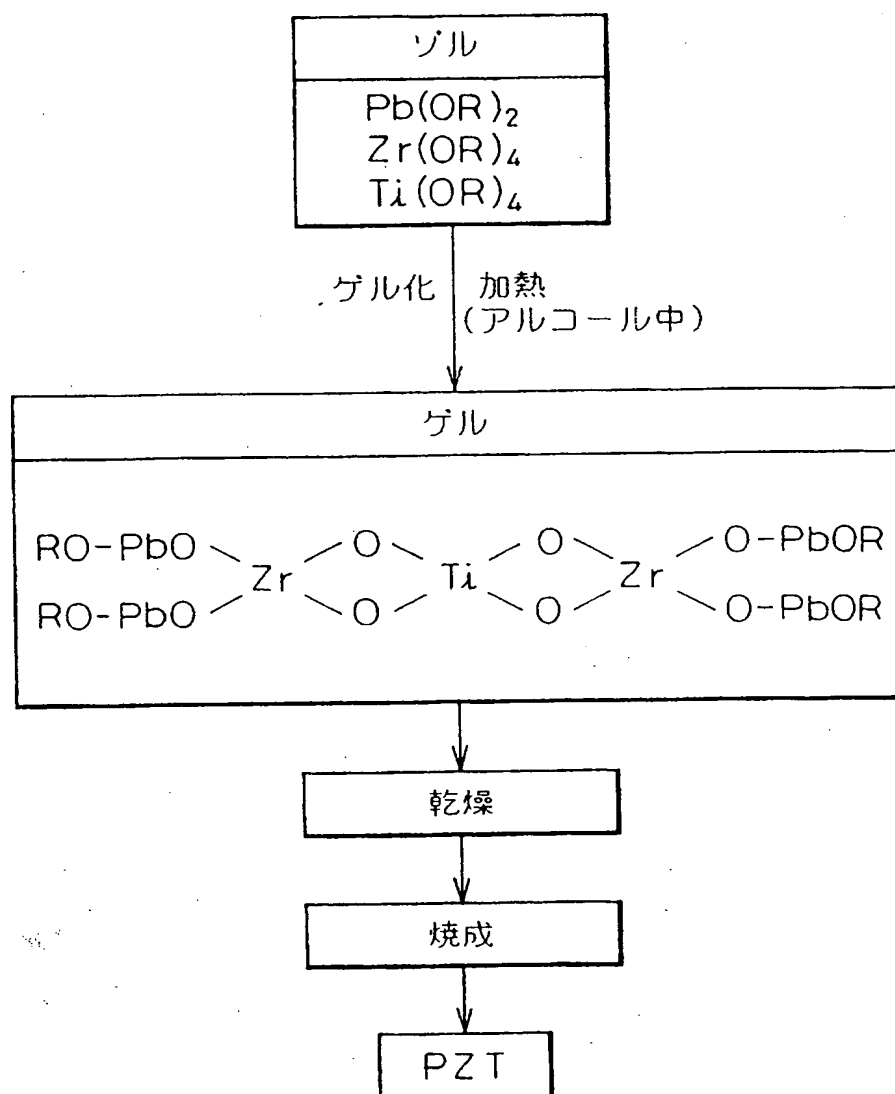
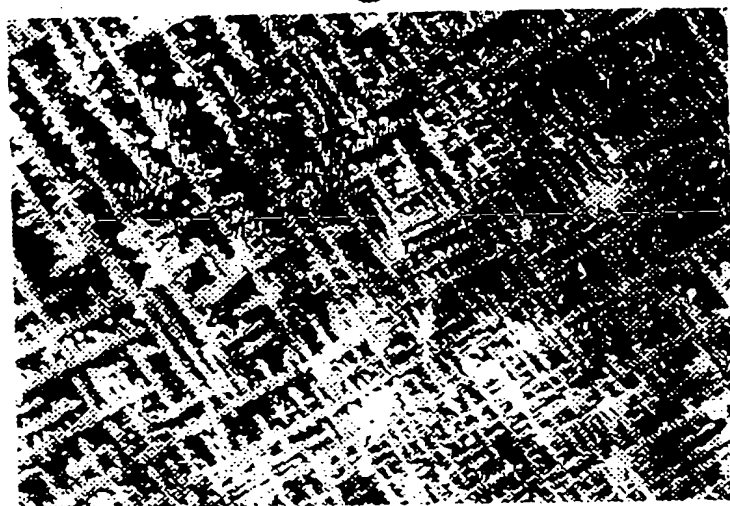


Fig.4



(×20)

Fig.5

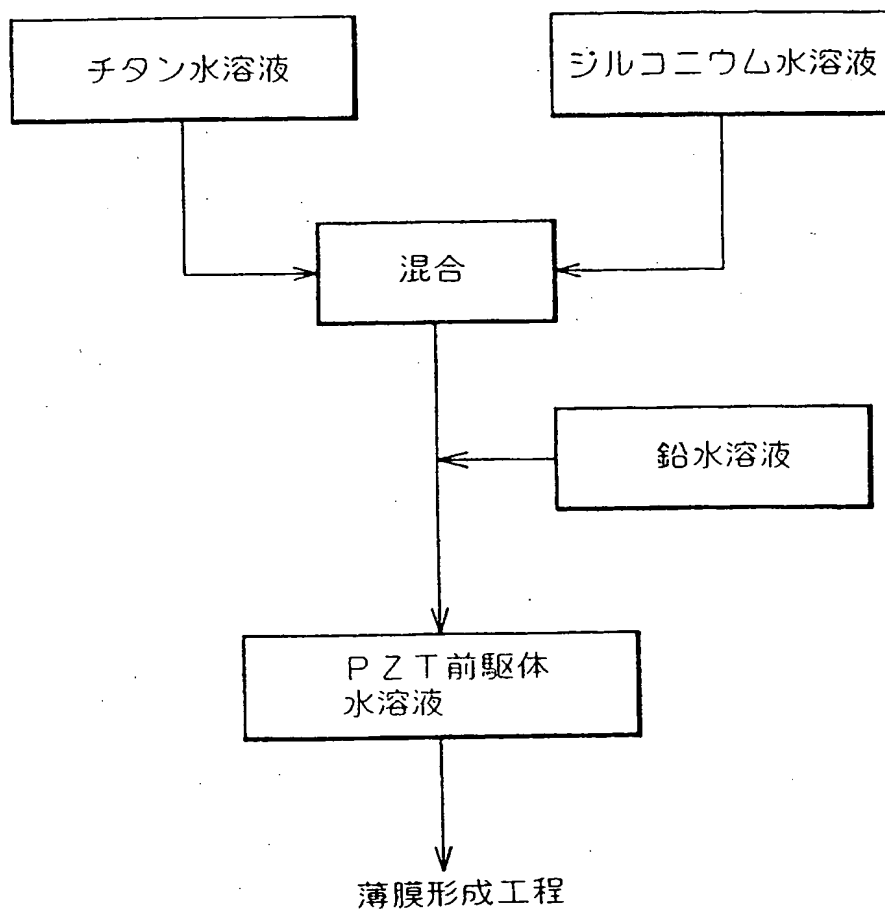


Fig.6

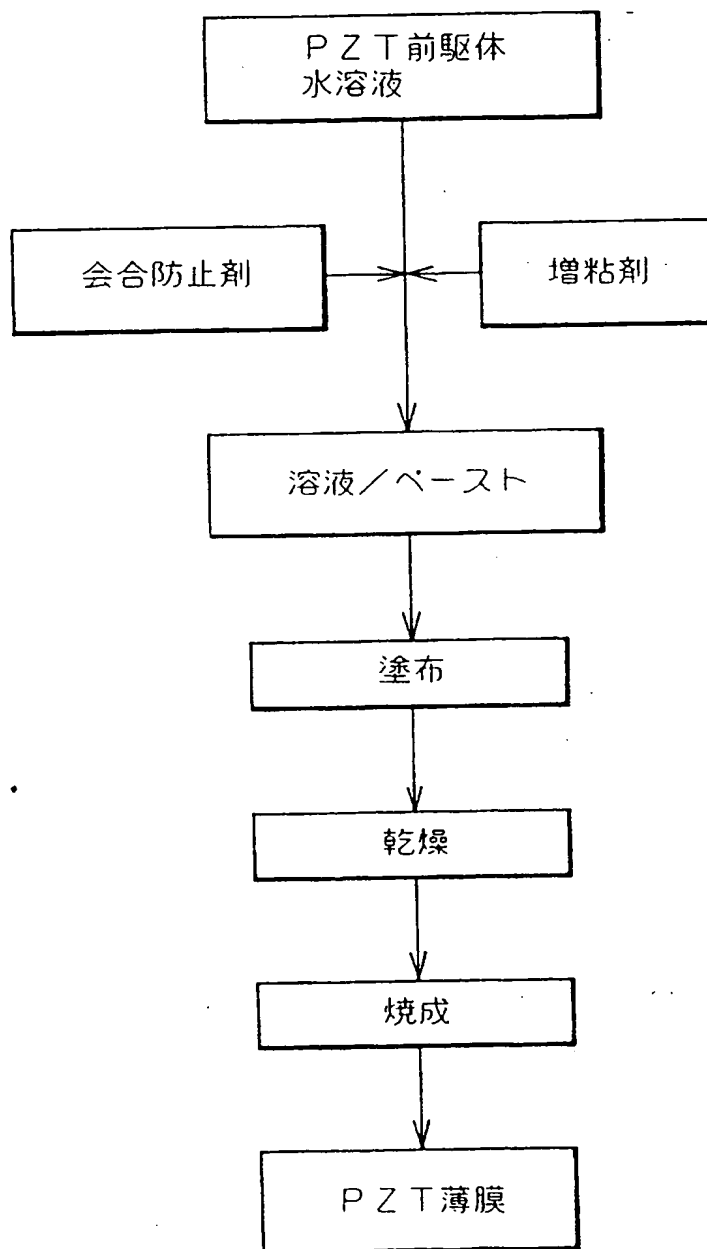


Fig.7

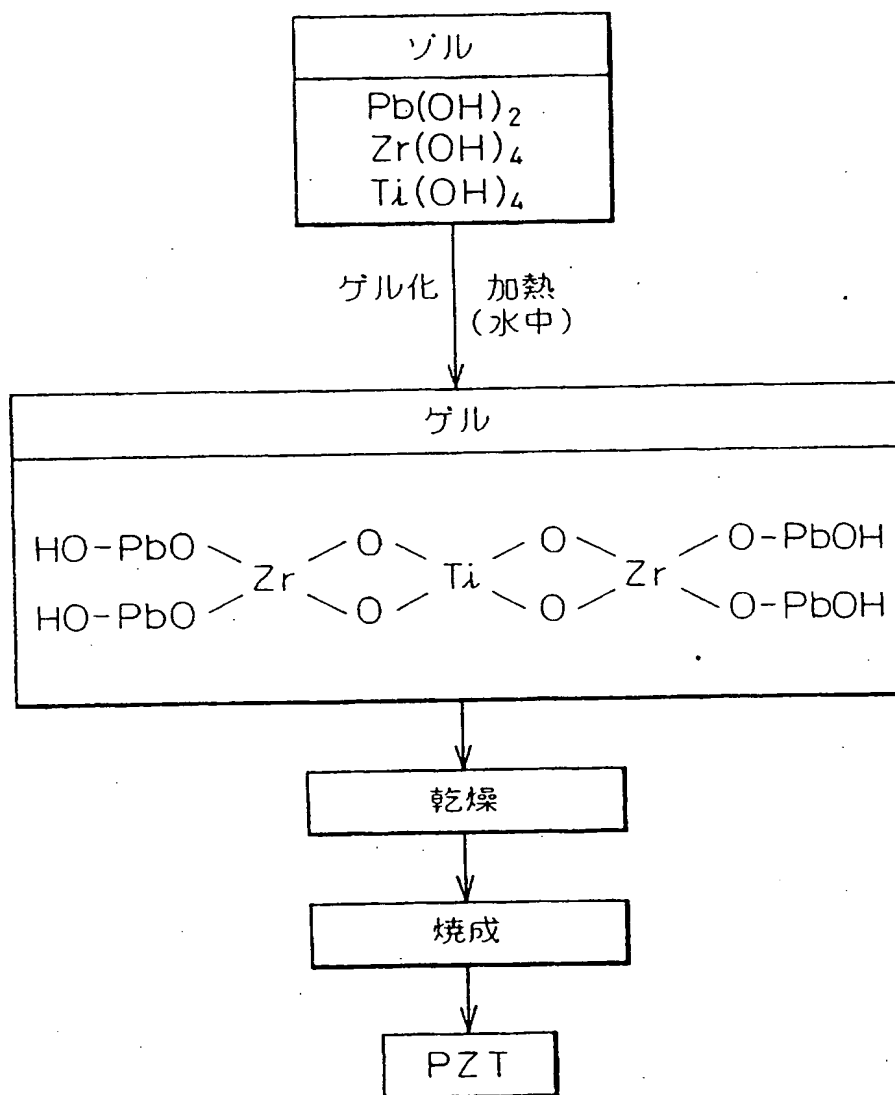


Fig. 8

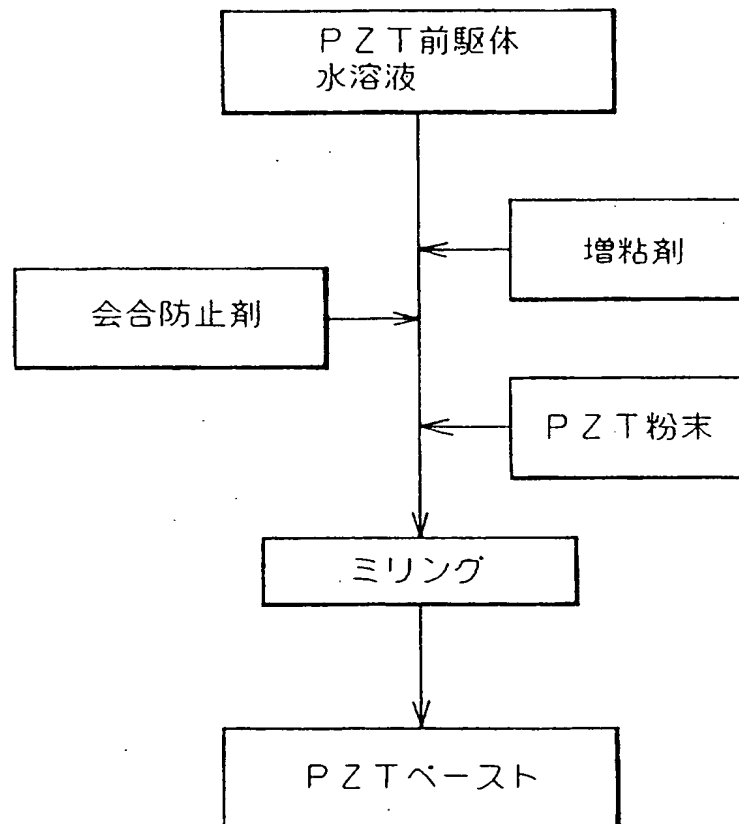


Fig.9

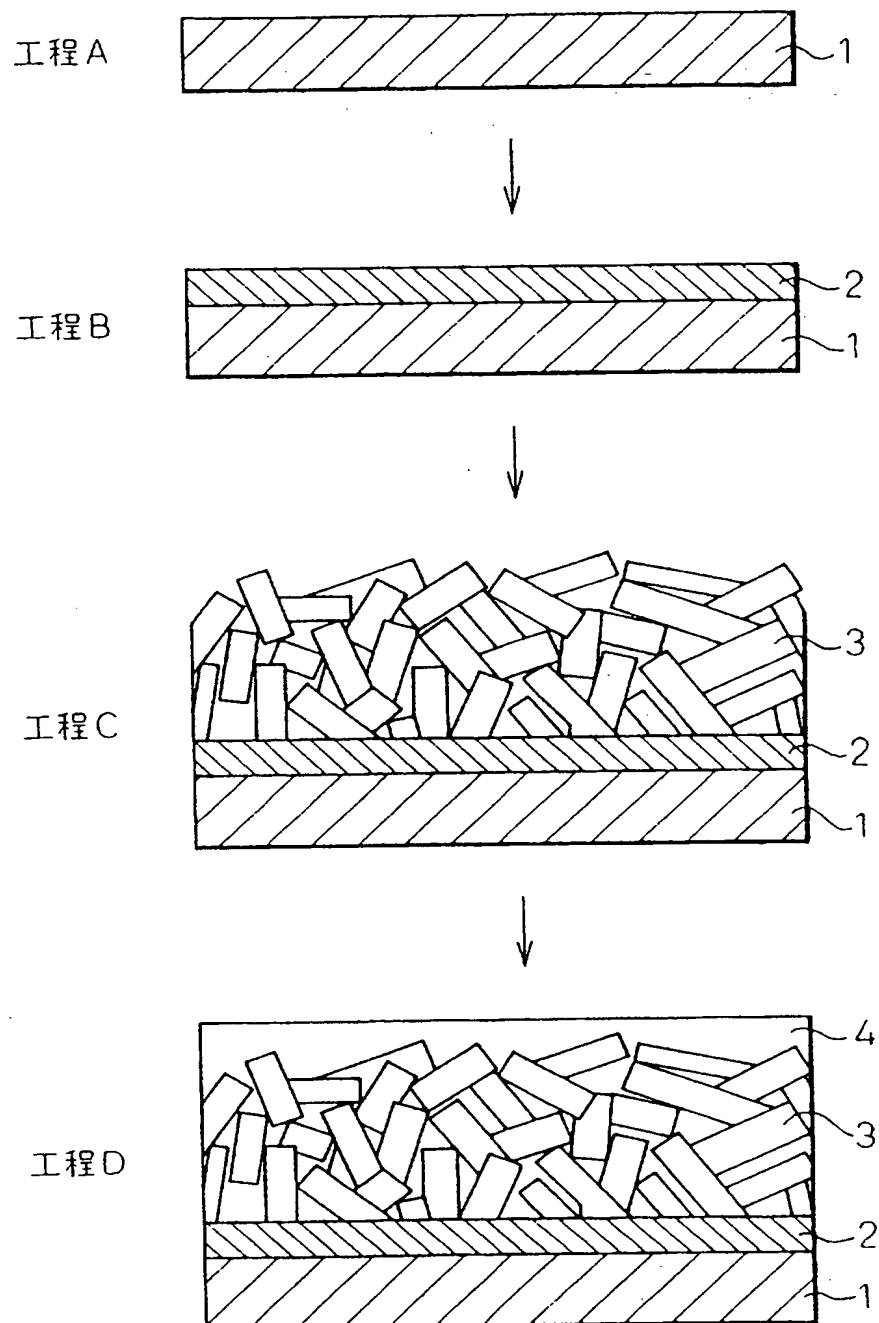




Fig.10

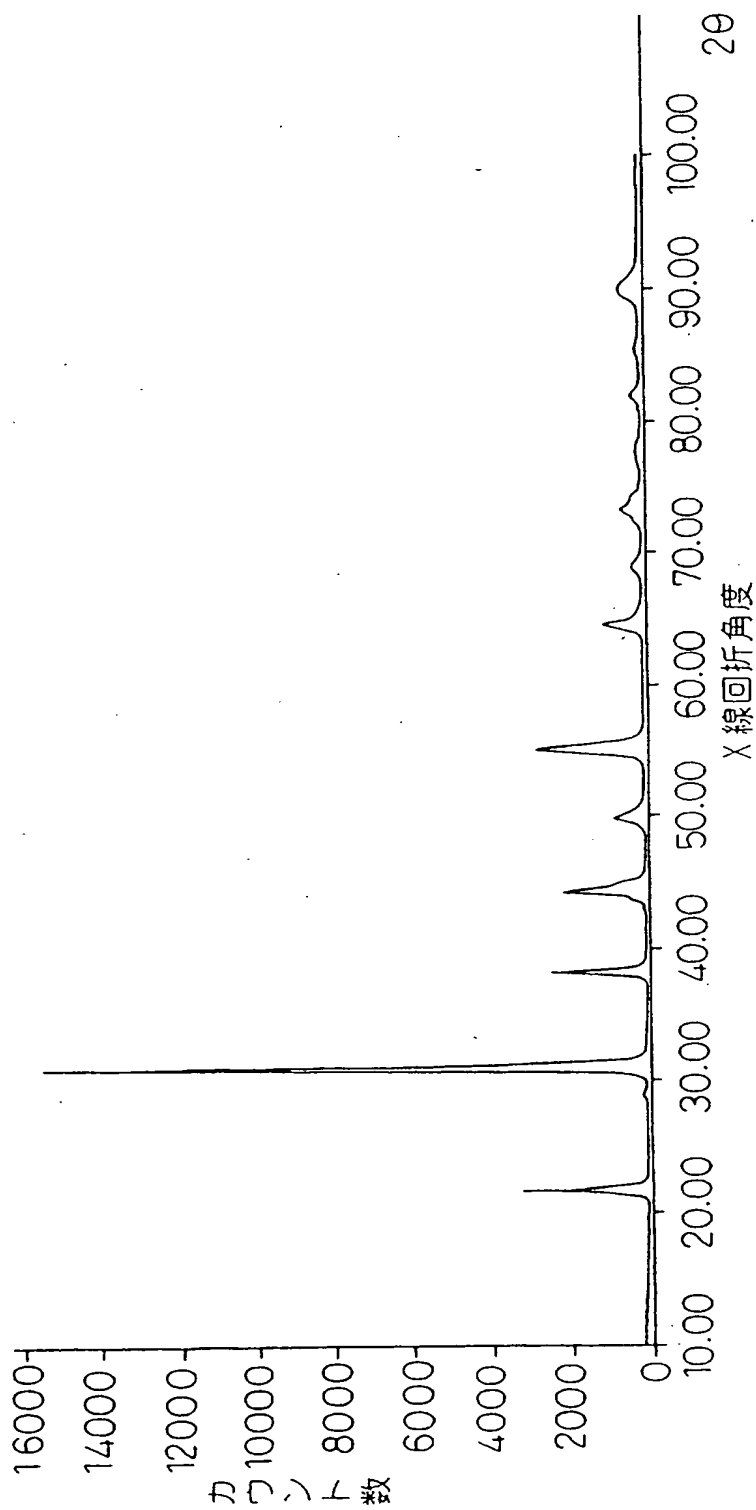


Fig.11

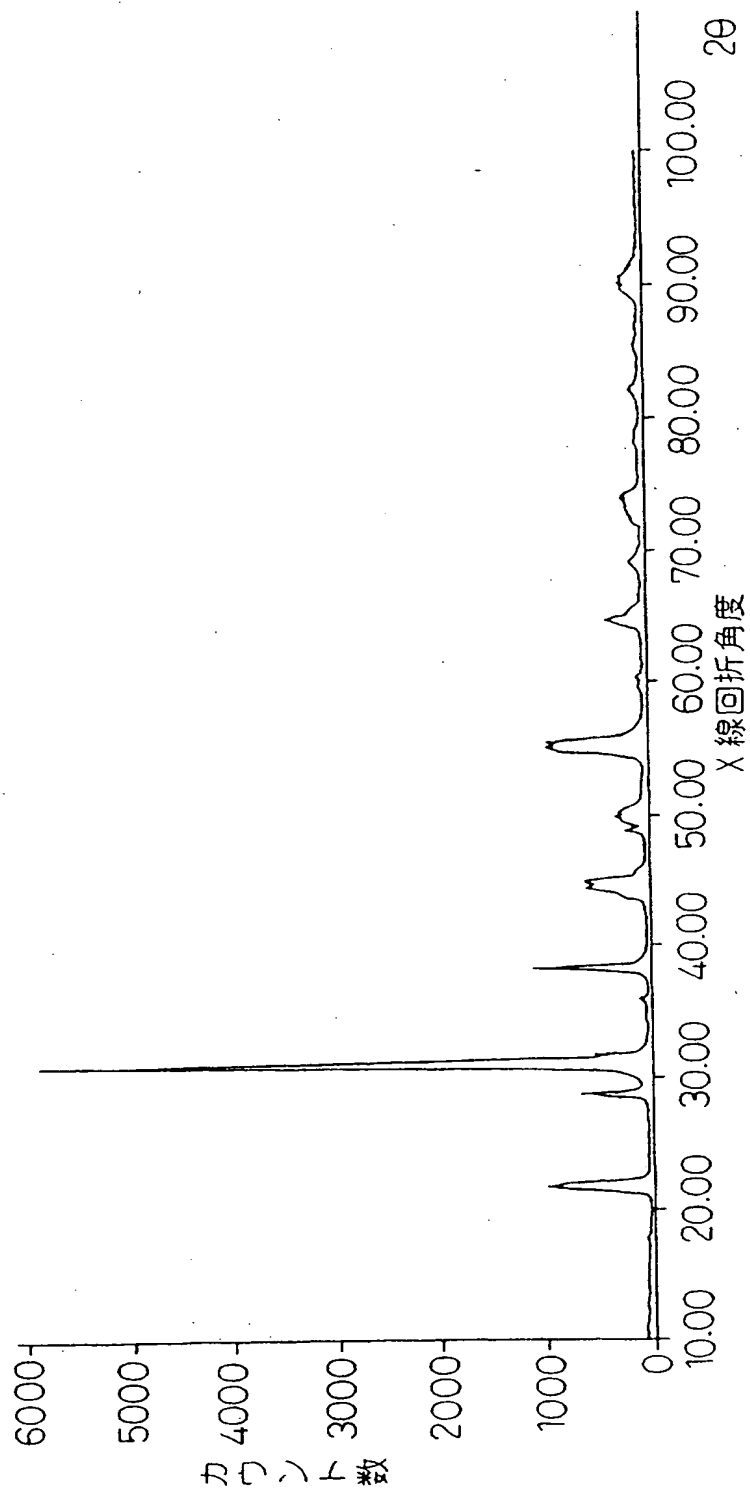


Fig.12

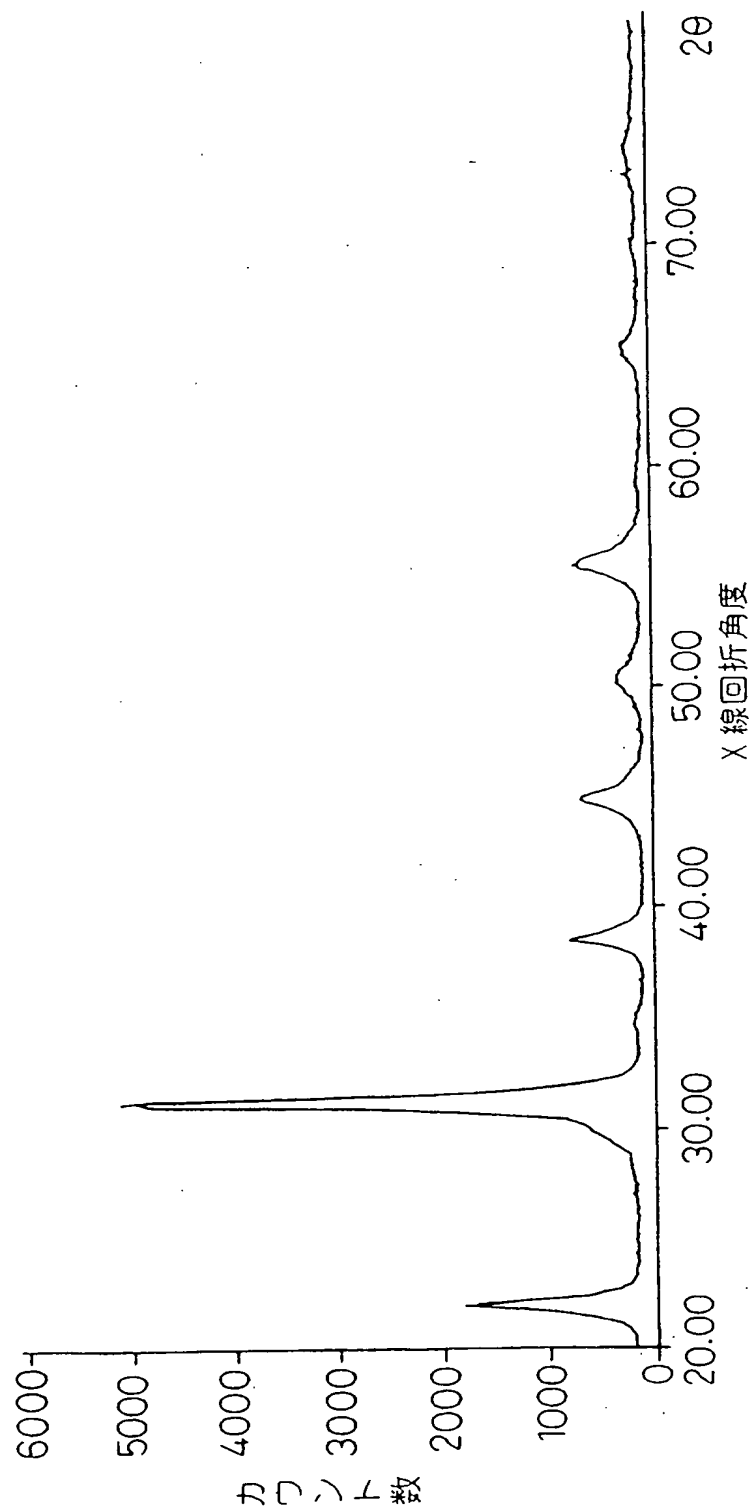


Fig.13

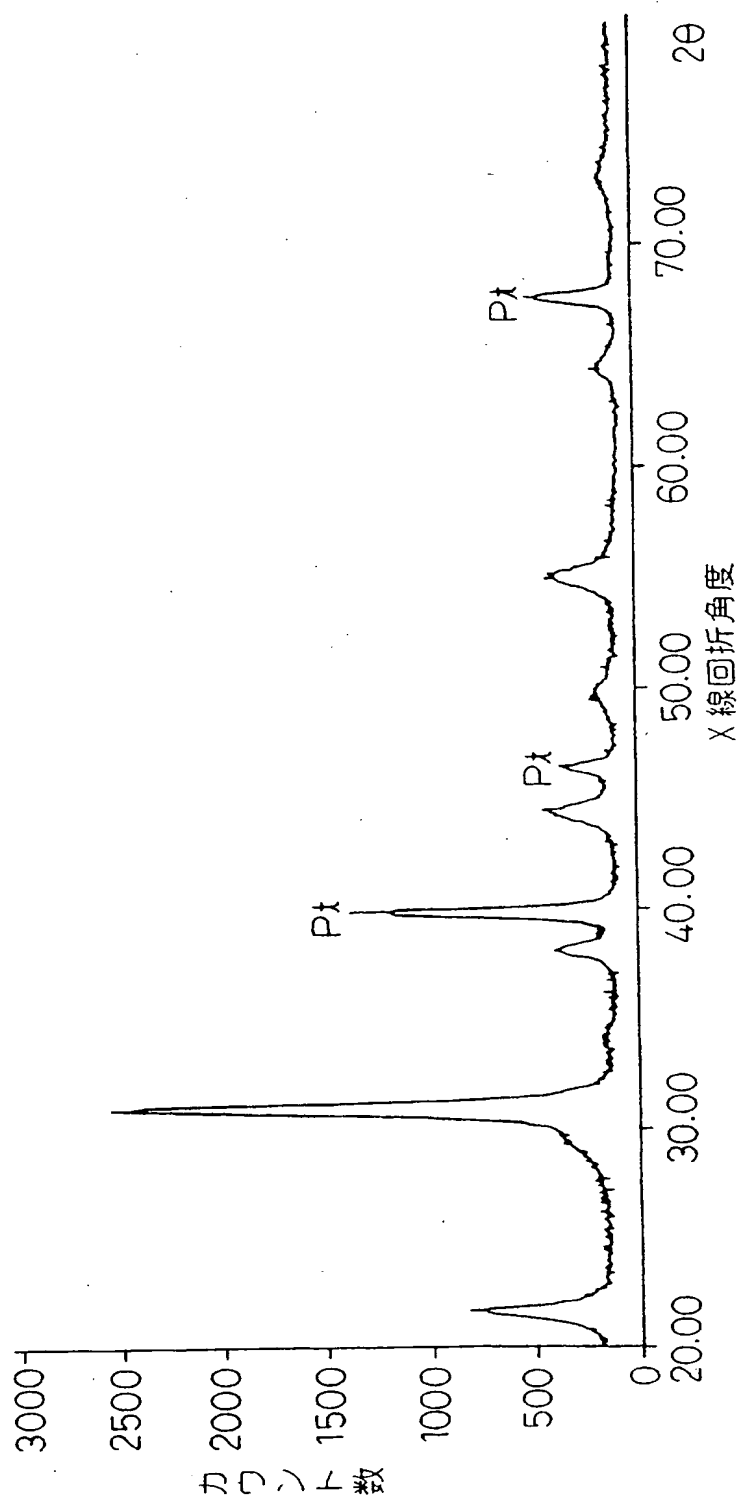


Fig.14

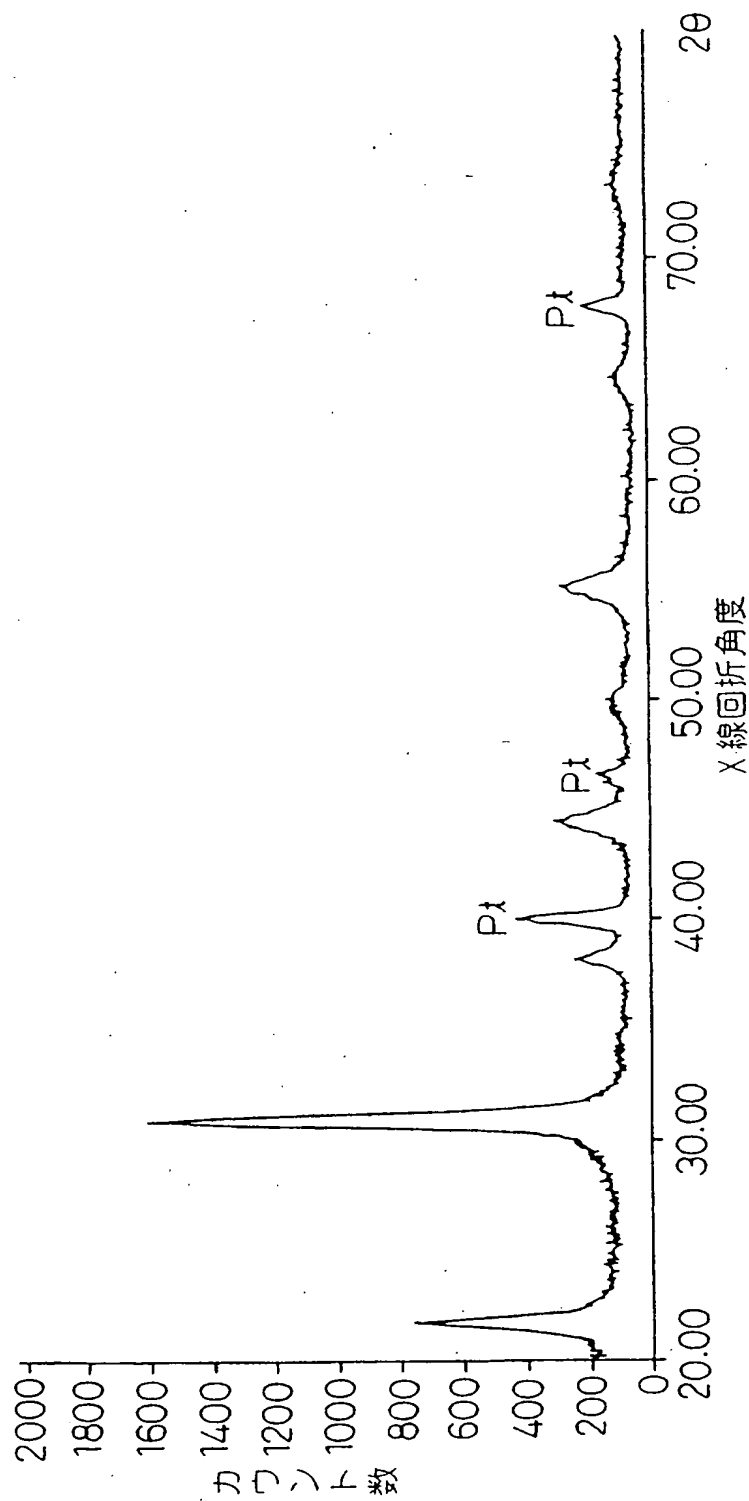
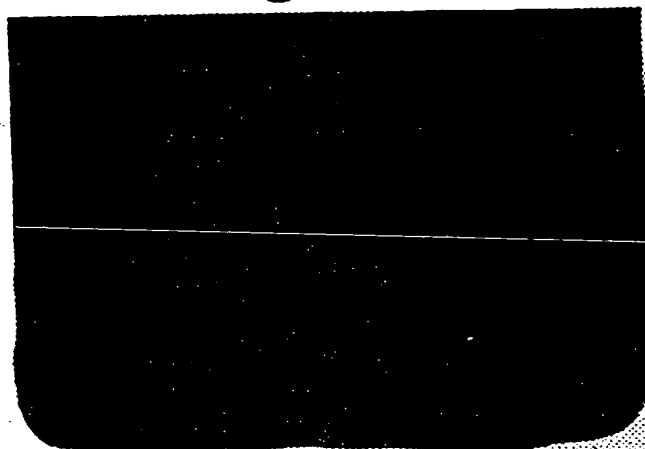
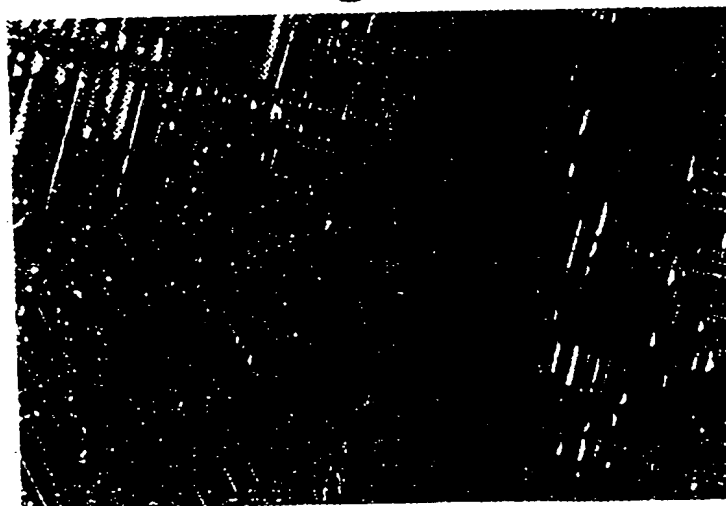


Fig.15



(×20)

Fig.16



(×20)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03745

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C01B13/32, C01G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C01B13/32, C01G25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 61-295208, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), December 26, 1986 (26. 12. 86), Page 2, upper right column, line 13 to page 2, lower right column, line 9 (Family: none)	1-5, 7-10, 13-15, 19-21, 23-25
Y	JP, 5-319826, A (NEC Corp.), December 3, 1993 (03. 12. 93), Claim (Family: none)	1-5, 7-10, 13-15, 19-21, 23-25
Y	JP, 5-42672, A (Ricoh Co., Ltd.), February 23, 1993 (23. 02. 93), Page 2, left column, lines 37 to 49 (Family: none)	23 - 25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 24, 1997 (24. 03. 97)

Date of mailing of the international search report

April 1, 1997 (01. 04. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> C01B13/32, C01G25/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> C01B13/32, C01G25/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 61-295208, A (住友化学工業株式会社), 26. 12月. 1986 (26. 12. 86), 第2頁右上欄第13行~第2頁右下欄第9行 (ファミリーなし)	1~5, 7~10, 13~15, 19~21 23~25
Y	J P, 5-319826, A (日本電気株式会社), 3. 12月. 1993 (03. 12. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~5, 7~10, 13~15, 19~21 23~25
Y	J P, 5-42672, A (株式会社リコー), 23. 2月. 1993 (23. 02. 93), 第2頁左欄第37~49行 (ファミリーなし)	23~25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 03. 97

国際調査報告の発送日

01.04.97

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
八原 由美子

4G 9261

電話番号 03-3581-1101 内線3417